

三重項電子移動過程の制約密度汎関数計算

(筑波大院・化) ○相川小春, 守橋健二

【序】

有機 EL 材料である poly-(paraphenylene-

vinylene)(PPV; 図 1)は発光する際, ドナー側 (ラジ

カルアニオン) の分子からアクセプター側 (ラジカル

カチオン) の分子へエネルギー移動を起こし, ア

クセプター側が励起状態となる。そして励起状態と

なった分子が基底状態に落ちるとき発光が起こる (図 2)。本研究ではこのドナー側

からアクセプター側へのエネルギー移動の速度に着目した。今回は PPV 二量体のモ

デル系として *trans*-diphenylethylene(*t*-DE; *trans*-stilbene; 図 3)の二量体を計算対象と

した。

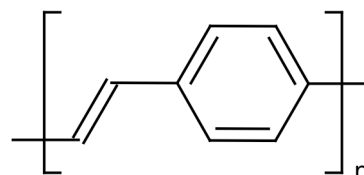


図 1: PPV

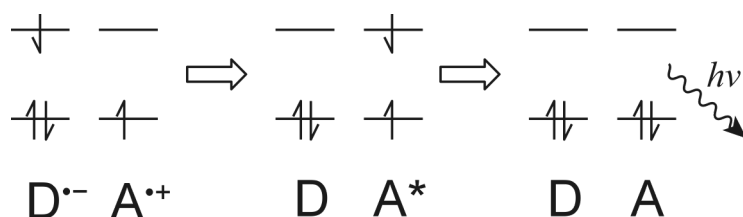
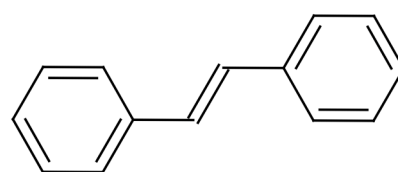


図 2: 注入型有機 EL の電子移動

図 3: *t*-DE

【計算手法】

二分子の *t*-DE を 4 Å 離して平行に配置し (図 4), B3LYP/6-31G(d)で全体の計算を行

った. マークス式を用いて電子移動速度定数を求めるためには少なくとも 4 点の計算

が必要である. 4 点とはマークス理論¹で用いられる双曲線 図 5 に示した(1)~(4)の点

である. 縦軸はエネルギー, 横軸は反応座標

で, *a* の曲線は始状態, *b* の曲線は終状態の

電子状態をそれぞれ表している. したがって

4 点の構造と電子状態は表 1 のようになる.

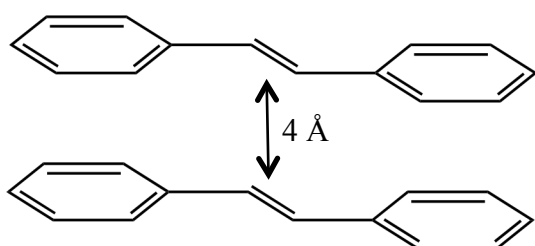
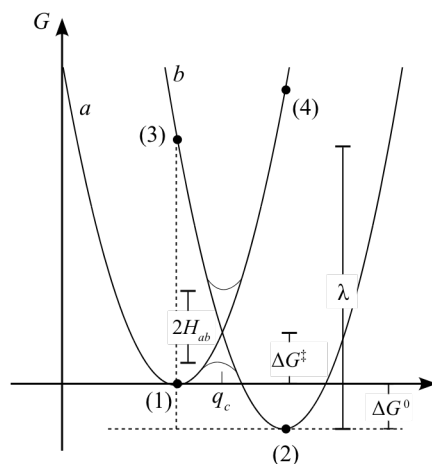
図 4: *t*-DE ダイマー

図 5: 電子移動の双曲線

ラジカルイオンペアは通常の DFT 計算で行おうとすると電荷の均等化が起こるため正しく見積もれない。また、基底状態と励起状態のペアについてもスピンの偏りがあるため正しい結果が得られない可能性がある。そのため本研究では Constrained DFT (制約密度汎関数理論)²を用いて電荷密度・スピン密度の偏りを再現した。

表 1: 4 点の構造と電子状態

系	構造	電子状態
(1)	D ⁻ -A ⁺	D ⁻ -A ⁺
(2)	¹ D- ³ A*	¹ D- ³ A*
(3)	D ⁻ -A ⁺	¹ D- ³ A*
(4)	¹ D- ³ A*	D ⁻ -A ⁺

【結果】

得られたエネルギーは表 2 のようになった。このエネルギーより図 5 のような双曲線を描くと、図 6 のようになった。マーカスの逆転領域になっていることがわかる。また、マーカス式に用いるパラメータを計算すると、

$$\lambda = 31.6 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta G^0 = -222 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta G^\ddagger = 287 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$H_{ab} = 23.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。これより速度定数 k_{et} を求めると $k_{et} = 1.80 \times 10^{-35} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

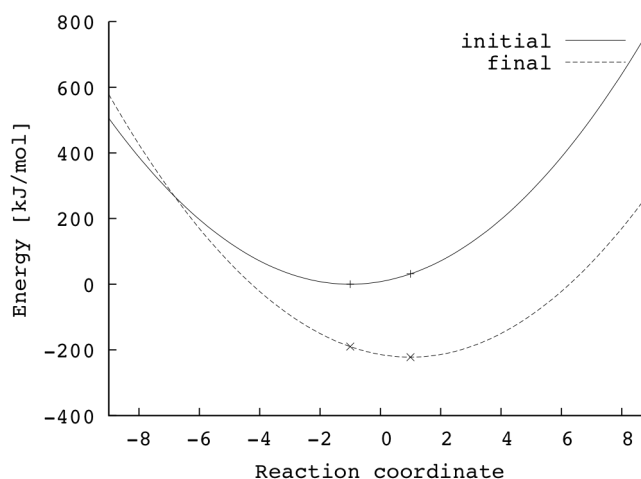


図 6: 得られた結果からのプロット

表 2: 得られたエネルギーと相対エネルギー

系	エネルギー(Hartree)	相対エネルギー(kJ mol ⁻¹)
(1)	-1081.25349	0.00
(2)	-1081.33790	-222
(3)	-1081.32585	-190
(4)	-1081.24144	31.6

【考察】

今回の計算からは電子移動が起こらないという結果になった。正しく見積もられていないのであれば、実際に電子移動に関与する軌道で計算を行っていない可能性や、*trans-stilbene* の励起状態の再安定構造が平面でないことなどがあげられる。

¹ R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (5), 966 (1956).

² Q. Wu and T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 024502 (2005).