

4P-116

制約密度汎関数理論を用いた PPV の三重項電子移動過程の解析

(筑波大院・化) 相川 小春, 頼津 典夫, 守橋 健二

Constrained DFT Calculation on Triplet Electron Transfer Process of PPV

(Univ. of Tsukuba) AIKAWA Koharu, TOMOTSU Norio, MORIHASHI Kenji

【序】

Cao らは有機 EL 材料の一つである poly(*para*-phenylenevinylene) (図 1)の誘導体の electroluminescence(EL) と photoluminescence(PL) 量子収率の比 $QE(EL)/QE(PL)$ が 50%となることを示した¹. これに対し, Shuai らは反応断面積の観点から説明を行った². 我々はこの現象を電子移動過程の速度定数の観点から説明することを目標とし, PPV の三重項電子移動過程の解析を Constrained DFT³を用いて行った.

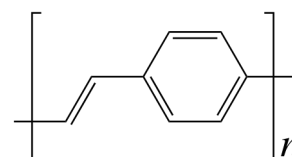


図 1: PPV

【計算対象】

PPV はポリマーなのでモデル系として *trans*-stilbene (図 2), Oligo-PV の三量体

(図 3; 以下 OPV3), 及び OPV3 の誘導体として両端にメチル基を置換したもの (図 4; 以下 dimethyl-OPV3) を用いた.

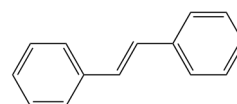


図 2: *trans*-stilbene

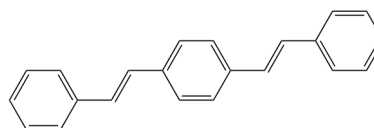


図 3: OPV3

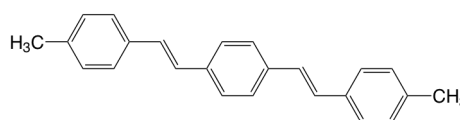


図 4: dimethyl-OPV3

【計算手法】

上記の分子をそれぞれ, 基底状態, 三重項最低励起状態, アニオンラジカル, カチオンラジカルの電子状態で B3LYP/6-31G(d)で構造最適化を行った.

この構造を以下のような組み合わせでダイマーとして配置し, 計算を行った. 一つは始

状態の電荷分離状態として $D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$, もう一つは終状態のエキシトン状態として $^1D-^3A^*$ の組み合わせである (D, A は計算上では同じ分子). 電子状態についてもそれぞれの構造において始状態, 終状態の電子状態を再現するため CDFT を用いそれぞれ電荷, スピンに制約を 2.0 だけ適用した.

また, 速度定数については以上のダイマー計算の結果を用いて Marcus 理論に基づく四点法で求めた.

【ダイマーの分子配向】

三つのモデル分子それぞれを平行に分子平面に対して 4 Å 離して配置した. また,

trans-stilbene についてはそれ以外の配向についても比較するため、ドナー分子について慣性主軸に沿って傾け・ずれをつくり計算を行った。そのほか、dimethyl-OPV3 については分子の結晶構造から傾きを持つ配向を抜き出し、そこにモノマー構造をはめたダイマーについて計算を行った。

【結果】

平行配置については以下の表 1 のような結果となった。

表 1: 平行配置の各パラメータ

系	ΔG° (kJ/mol)	λ (kJ/mol)	H_{ab} (kJ/mol)	k_{et} (/s)
<i>trans</i> -stilbene	-228.2	31.59	-19.33	3.078×10^{-39}
OPV3	-162.7	25.15	-19.40	1.561×10^{-18}
dimethyl-OPV3	-399.6	253.4	-22.38	1.125×10^{12}

trans-stilbene, OPV3 では速度定数が非常に小さいが、dimethyl-OPV3 はそれらに比べかなり大きくなっている。また、*trans*-stilbene, OPV3 の二つで比較すると OPV3 のほうが 10^{20} ほど大きくなった。

また、慣性主軸に沿って傾け・ずれをつけた *trans*-stilbene はすべての結果で平行配置以下の速度定数となった。その中での傾向では、傾きのみの場合 $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ で比較すると 45° が最も ΔG° と λ の差が小さくなり速度定数が大きくなるという結果となった。また、 45° の傾斜をつけた上で分子の伸長方向にずれをつけた場合、 ΔG° はずれが大きくなるほど小さくなるが λ はほとんど変化しなかった。また 45° の傾斜をつけた上で分子間距離に当たる垂直方向のずれを作った場合、近づけるほど ΔG° は大きくなり λ はほとんど変化しなかった。

結晶構造にはめて計算した dimethyl-OPV3 の結果は以下の表 2 のようになった。T1, T2 は結晶構造中の斜め配向のパターンである。

表 2: 結晶構造の配向での各パラメータ

系	ΔG° (kJ/mol)	λ (kJ/mol)	H_{ab} (kJ/mol)	k_{et} (/s)
T1	-81.74	24.05	25.03	1.968×10^9
T2	-331.4	26.08	-11.20	1.225×10^{-141}
Parallel	-399.6	253.4	-22.38	1.125×10^{12}

T1 ダイマーと前述の平行配置ではともに速度定数がでていますが、T1 ダイマーでは ΔG° が小さく、平行配置では λ が大きいため速度定数が大きくなっている。

¹ Y. Cao *et al.*, *Nature* **397**, 414 (1999)

² Z. Shuai *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 131 (2000)

³ Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 024502 (2005)