

2P106

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, 輅津 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】

本研究では有機 EL 材料の一つである poly(*para*-phenylenevinylene) (図 1; PPV)の三重項電子移動過程の解析を Constrained DFT¹を用いて行った。

また、配向の影響について詳しく見るために分子に傾きを与え、分子間距離を変化させてその傾向を見た。

我々は今までに PPV の置換基や鎖長の効果についても見てきたが、それらに比べ配向による影響が非常に重要であることがわかった。

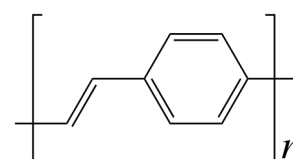


図 1: PPV

【計算対象】

PPV はポリマーなのでモデル系とし Oligo-PV の三量体 (以下 OPV3) を用いた。OPV3 二分子を慣性主軸 z 軸 (図 2) に対して共面的に配置したものをダイマーとし、計算を行った。

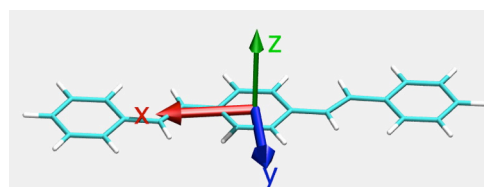


図 2: OPV3 の慣性主軸

また Donor, Acceptor のどちらか一方の分子について慣性主軸に対して任意の角度だけ回転を与えた。また分子間距離は最も近づいた点を 2.9 Å にしたものを基準とし、 z 軸に対して平行移動して分子間距離を変化させた。また、比較対象として全く傾きを与えなかった場合は 4 Å 離して平行に配置したものの結果を用いた。

【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、ラジカルアニオン、ラジカルカチオンの電子状態で 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。CDFT 計算については B3LYP/6-31G(d)を用いた。

また、速度定数及び各パラメータについては以上のダイマー計算のエネルギー及び MO を用いて Marcus 理論に基づく四点法 (図 3) で求めた。カップリング行列要素については Wu らの CDFT による方法²を用いた。

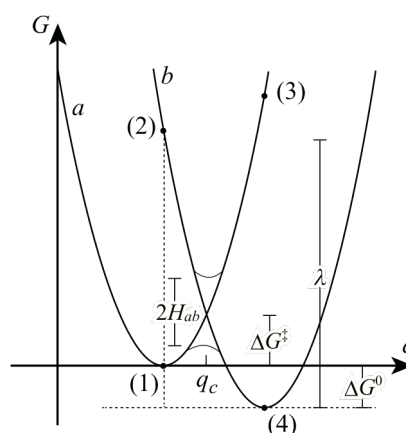
【結果と考察】

x 軸に対して回転を与えた場合、傾きを与える分子が Donor と Acceptor の場合で大きく異なる結果となった。平行配置に比べて Donor では速度定数が低下し、Acceptor では上昇した。

このとき四点のエネルギーを与えた傾きの角度に対してプロットしそれぞれ比較すると、終状態のエキシトン状態の電子状態を持つ(2), (4)のエネルギーは傾きを与える分子によって変わらないのに対して、始状態の電荷分離状態の電子状態を持つ(1), (3)のエネルギーは Donor を傾けた場合と Acceptor を傾けた場合で大きく異なっていく (図 4)。これはパラメータの一つである ΔG^0 が変化したためであると考えられる。

また傾きを 45° 与えた上で分子間距離を小さくしていった場合について見てみると、Donor に傾きを与えた場合では速度定数は小さくなっていくのに対して、Acceptor では大きくなっていった。

こちらも四点のエネルギーを見ると Donor に傾きがある場合は分子間距離が小さくなると電荷分離状態のエネルギーが大きく上昇していくが、Acceptor では安定化していく (図 5)。この原因は、分子骨格上の π 電子と電子密度の小さい部分の接し方のためだと考えられる。



系	構造	電子状態
(1)	始状態	始状態
(2)	始状態	終状態
(3)	終状態	始状態
(4)	終状態	終状態

図 3: Marcus の双曲線と四点の構造と電子状態

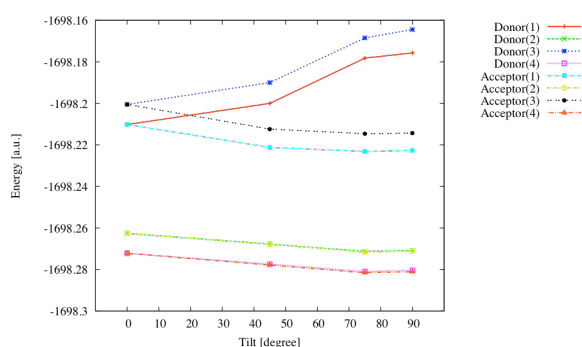


図 4: 任意の角度を与えた場合の 4 点のエネルギー。

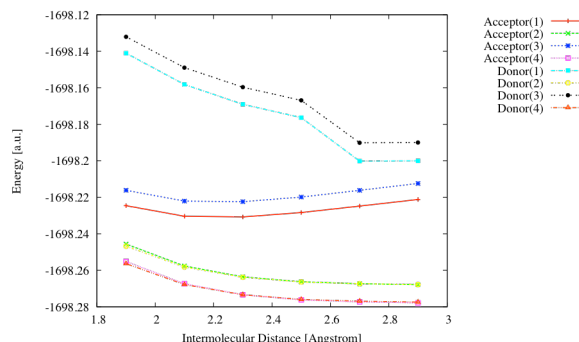


図 5: 45° の角度を与えて分子間距離を変えた場合の 4 点のエネルギー。

¹ Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 024502 (2005).

² Q. Wu and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **125**(16), 164105 (2006).