

1P117

PPV 電荷再結合過程のダイマー構造の解析

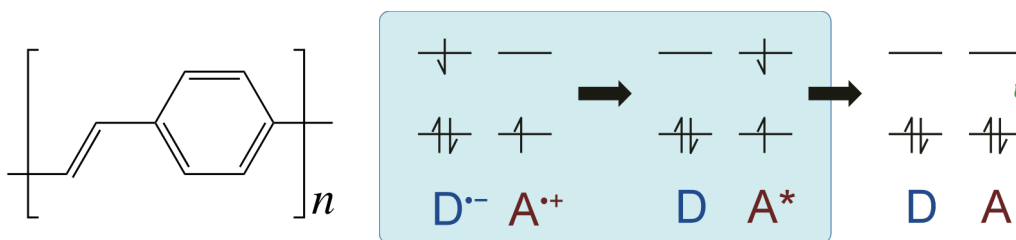
(筑波大院・化) ○相川 小春、守橋 健二

Theoretical analysis of dimer conformation on the charge-recombination process for poly-*paraphenylenevinylene*

(Univ. of Tsukuba) ○AIKAWA Koharu, MORIHASHI Kenji

【序論】

poly-*paraphenylenevinylene* (PPV) は有機 EL 材料として用いられる化合物である。実際に用いられる際には蒸着法やプリンティング法により薄膜を作製し、電極から電子・ホールを注入することで動作する (注入型有機 EL)。PPV は高分子ポリマーであり、作製された薄膜はアモルファス状となる。注入型有機 EL の発光原理は注入された電子・ホールが移動していき出会ったときに電子移動を生じ、励起状態を形成する (図 1)。



SCHEME 1: PPV

図 1: 注入型有機 EL の発光過程

本研究では電荷再結合過程 (図 1 中の青い網掛け部分) について、速度定数 k およびドライビングフォース $-\Delta G^\circ$ 、再配向エネルギー λ 、カップリング行列要素 H_{ab} を見積もる。電荷分離状態・励起状態のモデル系として Donor、Acceptor とした二分子のダイマー系を用いた。

また、アモルファス状態での発色団同士の配向は多様かつ重要な因子である。速度定数やその他パラメータへの配向の影響を調べるため、本研究ではダイマーに任意の傾き・ズレを与えて変化を見た。その結果、Acceptor の回転は速度定数を上昇させ Donor の回転は速度定数を低下させること、Acceptor を回転させた場合と Donor を回転させた場合でズレを与えた時の速度定数の変化や Acceptor 側の MO に違いがあることが分かった。

【手法】

PPV は大きすぎるため、モデル系として PPV のユニット数が $n=3$ である OPV3 を用いた。OPV3 を始状態・終状態での Donor、Acceptor の電子状態にして構造最適化を行い、その構造を配置することでダイマーを作成した。配向は Donor か Acceptor どちらか一方の分子を慣性主軸 (図 2) の x 軸にそって任意の大きさの回転、 x, y 軸にそってズレを与えた。

始状態である電荷分離状態 ($D^{\cdot-} \dots A^{\cdot+}$: 電荷密度 2.0 の制約) と終状態である励起子状態 ($D \dots A^*$: スピン密度 2.0 の制約) の電子状態は Constrained DFT (CDFT; Wu and Voorhis, 2006) を用いて再現した。なお、励起子状態は一重項励起状態が電荷・スピンの制約で再現できないため三重項励起状態を用いた。

【結果】

x 軸に沿って Donor を回転させた場合と Acceptor を回転させた場合 (図 3) では大きな違いが現れた。Acceptor 回転では角度が大きくなるほど速度定数は上昇し 90° の回転では 10^7 s^{-1} のオーダーに達した。一方で Donor 回転では速度定数は回転角が大きくなるほど急速に低下し、50° 以上では 10^{-100} s^{-1} を下回った。パラメータを見るとこの違いには ΔG^\ddagger が最も大きな寄与を示しており、電荷分離状態のエネルギーの違いによることがわかった。

さらに Donor または Acceptor に 45° の回転を与えたまま x 軸または y 軸に対してズレを加えた場合の変化 (図 4) を見た。x 軸に沿った移動ではそれほど劇的な変化はなかったものの、Donor と Acceptor で逆の位相を持つ周期的な変化が見られた。また y 軸に沿って移動させた場合では特に Donor の回転がある場合に $10^{-20} - 10^{-130} \text{ s}^{-1}$ と劇的な変化がみられた。また、Donor を回転させてずらした場合は移動距離によって Acceptor 側の MO に変化が見られ、 -2.0 \AA では Acceptor MO と Donor MO は同位相が面するのに対して 0.0 \AA 以上では逆位相が面し MO の形状も対称性の低いものとなっていた。

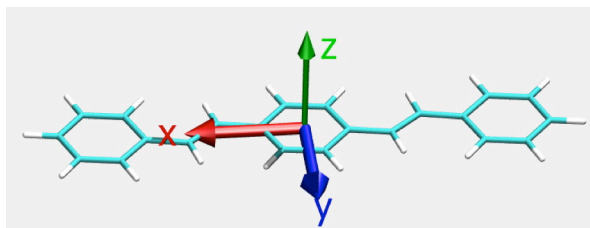


図 2: OPV3 の慣性主軸

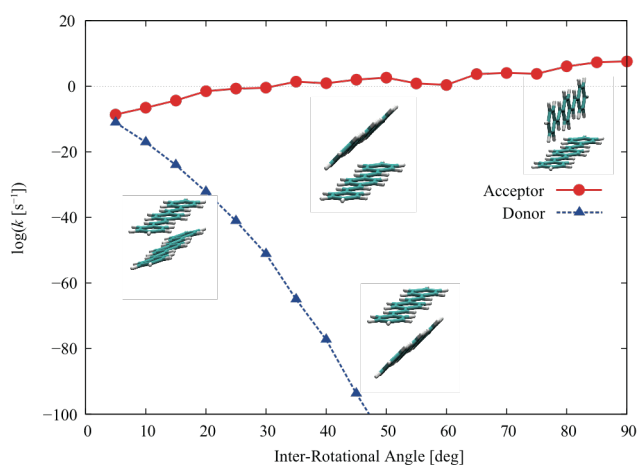


図 3: Donor と Acceptor 分子を回転させた時の速度定数の変化。青三角が Donor、赤丸が Acceptor の回転。

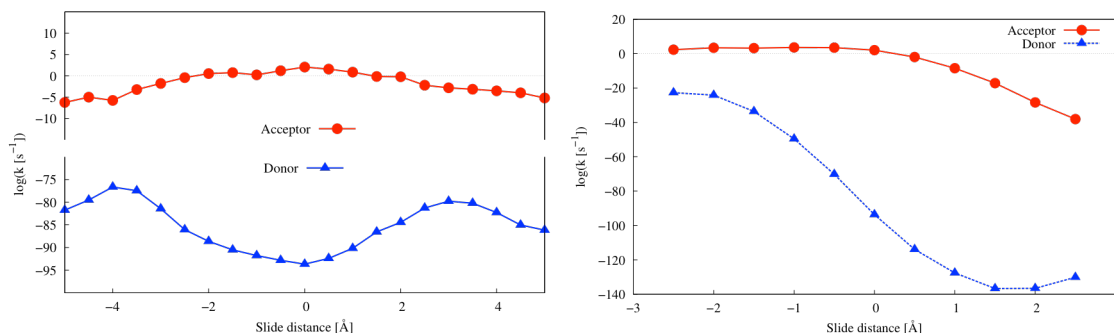


図 4: Donor または Acceptor に 45° の回転を与えた状態で x 軸にそって移動させた場合 (左) と y 軸にそって移動させた場合 (右)。青三角が Donor、赤丸が Acceptor に回転が与えられている場合。