

制約密度汎関数 (CDFT) 法による

有機 EL 分子系の電荷移動過程

相川 小春¹, 木村 萌愛¹, 軺津 典夫^{1,2}, 隅田 真人³,松井 亨¹, ○守橋 健二¹¹筑波大数理, ²出光興産, ³物材機構

morihasi@chem.tsukuba.ac.jp

我々は、有機 EL 材料の発光効率を予測する手段として、Marcus の電子移動速度式に基づいて速度定数 k_{ET} を求めて電荷移動過程を解析してきた。Marcus パラメータ (ΔG^0 , 再配向エネルギー λ , 電子カップリング行列要素 H_{ab}) は、制約密度汎関数(CDFT)計算^{1,2}によって求めた。すべての計算で B3LYP/6-31G(d)を使用した。本発表では、PPV 系の同種分子間の電荷移動過程の速度定数と、発光材料 Alq3 と数種の正孔材料(HTM)の組み合わせによる複合体 (Alq3-HTM) について異種分子間の電荷移動過程の速度定数を報告する。

PPV 系の電荷移動過程) PPV のモデル分子として鎖長を限定した Oligo-PV(OPV3)ダイマーを用いた。ドナー (OPV3^{-•}) とアクセプター (OPV3^{+•}) が電荷分離状態を経由して、中性状態(OPV3)と励起状態 (OPV3*) になる電子移動反応を考える。この場合、ドナーとアクセプター分子がどのような配置を取ると電子移動が効率よく進行するかを調べた。³

二つの OPV3 を face-to-face で接近させた場合の他に、ドナーかアクセプターのどちらか一方を回転させた場合(face-to-edge)など、幾つかの分子配置を検討した。図 1 は、アクセプターとドナーがそれぞれ回転したときの速度定数 k (対数表示) をプロットしたものである。ドナーが回転した場合、 k は急激に減少するが、アクセプターが回転した場合は回転角が大きくなるにつれて k は大きくなる傾向が示された。

また、電子移動の置換基効果を調べるために、種々の置換基を導入した OPV3 誘導体について速度定数を検討した。⁴ エトキシ基のような電子供与基が置換した場合、速度定数が大きくなる傾向が示された。

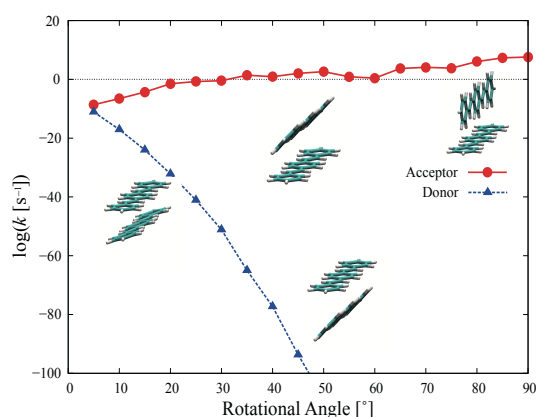


図 1: ドナーまたはアクセプターの軸回転角に対する (OPV3)₂ の電子速度定数 k

Alq3-HTM 複合体の電荷移動過程) HTM^{+•} が Alq3^{-•} に近接して電荷分離状態を形成し、電子移動により HTM が中性になり Alq3 が励起状態になる場合の速度定数を求めた。HTM として CBP, NPD, TPB を用いた。3 種の複合体 (Alq3-CBP, Alq3-NPD, Alq3-TPB) の電子移動速度定数 k を CDFT 計算から求めた。Alq3 の LUMO 準位に対し HTM の HOMO 準位が最も近接した TBP 複合体の k が最大になり ($k = 3.46 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$), HOMO 準位が最も離れている CBP 複合体の k が最小になった ($k = 5.52 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$).

- 1) Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164105(2006).
- 2) T. Ogawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 219(2011).
- 3) K. Aikawa, M. Sumita, Y. Shimodo, K. Morihashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 20923(2015).
- 4) K. Aikawa, T. Matsui, K. Morihashi, *Chem. Lett.*, DOI:10.1246/cl.160157.