2Bp02

密度汎関数法計算を用いた PPV とその誘導体の振動スペクトルの帰属 (早大理工) 〇本多光太郎,古川行夫

【序】共役高分子であるポリ(1.4-フェニレンビニレ ン) (PPV) のアルコキシ誘導体は、有機発光ダイオ ードや有機電界効果トランジスターなどの有機デバ イスの材料として広く用いられており, 高分子の構造 や配向を制御することで,有機デバイスの性能を向上 させることが可能であると考えられる. 高分子の構造 や配向に関する知見は振動スペクトルから得ること ができるが、そのためには、振動スペクトルの帰属が なされている必要がある.本研究では、PPV, MEH-PPV, DOO-PPV (図 1) のモデル化合物に関し て,密度汎関数法計算により基準振動解析を行い,既 に報告されているこれら高分子の赤外・ラマンスペク トルの帰属を行い、構造について検討した. 【計算方法】PPVのモデルとして、図2でR=Hである オリゴマー(*m*=0~3,以下PV1~4と略記), MEH-PPV とDOO-PPVのモデルとしてR=OCH3であ るオリゴマー (*m*=0~3, 以下DMPV1~4 と略記)の基準振動計算を行った.計算に はGaussian98 プログラムを使用し, 汎関数

にB3LYP, 基底関数に 6-31G**を用い,メ チル基を除いて平面構造を仮定した. PV1 ~4 には 0.97, DMPV1~4 には 0.965 を,

スケール因子として得られた基準振動数に掛けた.





図 2 PPV のモデル化合物 (m=0~3)

【結果と考察】<u>1. PPV</u> 計算で得られたPV1~4の赤外およびラマンスペクトルは,既に報告されている実測値をよく再現した. PPVは C_{2h} と同型の対称性を持つ. 繰り返し単位は 14 原子から構成されるため,ブリュアン域の中央(k=0)における光学活性な振動の個数は

 $\Gamma_{\text{vib}} = 14a_{g}(\text{ip}, \text{Raman}) + 6b_{g}(\text{op}, \text{Raman}) + 6a_{u}(\text{op}, \text{IR}) + 12b_{u}(\text{ip}, \text{IR})$

となる. オリゴマーの振動モードにおいて繰り返し単位間の振動の位相差が最も小さいモードが,高分子の光学活性な振動モードに対応する.計算振動モードを解析することにより, PPVの実測赤外・ラマンスペクトルを帰属することができた.紙面の都合上詳細は割愛する. 2. MEH-PPV, DOO-PPV 側鎖のアルコキシ基をメトキシ基で置換したPPV誘導体を考えると,繰り返し単位は22原子から構成され,光学活性な振動は, *C*_{2h}の対称性をもつ構造では

 $\Gamma_{\text{vib}} = 21a_{\text{g}}(\text{ip}, \text{Raman}) + 11b_{\text{g}}(\text{op}, \text{Raman}) + 11a_{\text{u}}(\text{op}, \text{IR}) + 19b_{\text{u}}(\text{ip}, \text{IR})$

となる. PPVの場合と同様に解析を行った結果,実測赤外・ラマンスペクトルを帰属するこ

とができた.図3にMEH-PPVの赤外スペクトルの帰属結果を、図4にMEH-PPVのラマンス ペクトルの帰属結果を示す. 図中のbはベンゼン核を, vはビニレンを表している. 括弧中の 数値はDMPV4の計算値である. 968 cm⁻¹赤外バンドは,グループ振動数から予測されるよう に、トランス-ビニレンのCH面外変角に帰属された.図5に分子長軸方向のベクトルと幾つか の面内振動の遷移双極子モーメントの向きを示した.ビニレンのCH伸縮(計算値 3097 cm⁻¹) の遷移双極子モーメントベクトル(図 5a)は、CH結合軸と 68 度の角度をなすことがわかっ た. 一方, ベンゼン核のCH伸縮(3124 cm⁻¹)の遷移双極子モーメントベクトル(図 5b)と CH結合軸のなす角は25度である.これは、ベンゼン核よりもビニレン部位の方がcharge flux の影響を大きく受けることが原因だと予測される.ベンゼン核のCC伸縮に帰属された実測値 1505 cm⁻¹の赤外バンドの振動は、Wilson記法の 19aに対応するモードであるため、遷移双極子 モーメントはベンゼン核の 1.4 位を結ぶ方向とほぼ平行になるはずだが,計算結果はCO結合 軸と 10 度の角度をなすことがわかった(図 5c). このモードにC-O伸縮の寄与があるためと 考えられる.本研究で得られた結果に基づいて,有機電子デバイスに用いられている MEH-PPV薄膜の配向解析が可能である. ラマンスペクトルで 964 cm⁻¹に観測されるバンドは, 赤外活性なビニレンCH面外変角に帰属される.赤外活性な振動がラマンスペクトルに観測さ れた理由は、ビニレンがわずかに平面トランス構造からねじれているために、対称心がなく なったためと考えられる.







図4 MEH-PPV のラマンスペクトルの帰属