

微小液滴レーザ・プロセッシングによる MEHPPV 高分子の発光の短波長化

Blue-Shifted PL of MEHPPV Polymer Attained by Microdroplet Laser Processing

大阪電通大工¹, °富岡 明宏¹, 高田 広平¹

Osaka Electro-Comm. Univ.¹, °Akihiro Tomioka¹, Kouhei Takada¹, E-mail:tomioka@isc.osakac.ac.jp

[背景] 我々は昨年の研究において、対象高分子の物理状態を容易に変化させるため、凝集エネルギーにより安定化されている固相ターゲットではなく、分子がバラバラの溶液を照射ターゲットとする液滴 LP 法を提案してきた。 π 共役鎖を共鳴励起し分子振動を誘起して高分子の物理状態を変化させるためと、分子の化学的損傷を避けるため、可視光レーザを励起光光源として用いる。

[作製方法] 5~15 分の超音波処理により水中に均一分散させた MEH-PPV 微小クロロホルム液滴に Nd/YAG レーザの第二高調波(波長 532nm, パルス幅 5ns)を照射し、30 分間液滴 LP 処理する。高分子主鎖の分子振動により温度上昇した微小液滴からは瞬時に溶媒が蒸発し、生成した MEH-PPV 微粒子が不溶の水中に懸濁された状態となる。これを遠心分離により回収する。

[結果と考察] 静的光散乱測定により推定された MEH-PPV 粒子サイズ分布は、平均 2 μ m と平均 200nm の 2 つの分布の混合であった。この粒子懸濁液を小さい遠心力で遠心分離 (1000rpm x 5min) すると、上清に平均 200nm の単一分布を得た。沈殿の平均 2 μ m 粒子は液滴 LP 処理前と同じ橙色を呈し、高分子の状態変化は起こっていなかった。上清の 200nm 微粒子は液滴 LP 処理による黄色を呈し、MEH-PPV 高分子の状態変化が達成できた。遠心分離前の混合粒子は短波長化した B 型 PL(ピーク位置 550nm および 530nm)とともに液滴 LP 処理前の A 型 PL (ピーク 580nm)の混合となっていたが、分離後の 200nm 微粒子は B 型 PL が主要成分となった。

溶媒をクロロホルムからジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トルエンと変えたところ、ジクロロメタン以外は、クロロホルムと同じ A 型発光を示し、LP 処理により同一の B 型への短波長化を示した。だがジクロロメタンを溶媒とした場合は LP 処理前から B 型の発光スペクトルを示し、ジクロロメタン溶媒和が B 型への相転移を引き起こすことが示された。液滴 LP 処理に続く 200°C アニール後、溶媒が完全に蒸発した状態でも、分子振動サイドバンドの相対強度、即ち電子・格子相互作用の強さ、は使用溶媒によって大きく異なっていた。溶媒はもはや存在していないのでこれは Solvatochromism ではなく、溶媒和によって引き起こされた MEH-PPV のコンフォメーション変化であると推察できる。例えばジクロロメタン溶媒の場合は、溶液状態と LP 処理後とは同じ分子振動サイドバンド相対強度を示すので、ジクロロメタン溶媒和の効果は(凝集態様ではなく) MEH-PPV 高分子にコンフォメーションという形で「記憶」されていると考えられる。LP 処理微粒子を再度クロロホルム溶媒に溶かしても、驚いたことに発光は B 型のままで A 型には戻らなかった。これらの事実は B 型状態では MEH-PPV の基底状態が A 型状態よりも 0.15eV エネルギーが低く、安定化していると考ええるとすべて説明できる。またクロロホルムの溶媒和では、この B 型状態を A 型に戻すことはできない。

棄却されるべき可能性として、LP 処理により(1)MEHPPV 主鎖が分断されて π 共役長が短くなった、(2)側鎖が切断され、主鎖 π 電子位置の局所場を側鎖極性基がキャンセルする効果が消失して局所場が復元し吸収・発光が短波長した可能性、が考えられる。これらを検証するため、現在 ¹H-NMR 測定により主鎖および側鎖上の各 H 原子の化学シフトが LP 処理の有無や溶媒の種類によって変化するかを調査中である。予備的な結果では、ジクロロメタン溶媒の場合も他の溶媒の場合と同様な化学シフト・相対強度を示しており、また LP 処理によっても主鎖や側鎖が「部分的に切断」された可能性はほぼ否定された。