

2012 年度 修士論文要旨

顕微分光法による単一共役ポリマー鎖の

発光サイトに関する研究

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 増尾研究室 金谷 資輝

【序論】共役ポリマー鎖は、有機 LED や有機薄膜太陽電池への応用が期待されている。共役ポリマー鎖においては、主鎖の電子がモノマーユニット十数個に広がっており、これが1つのセグメント(クロモファ)としてふるまう。分子鎖内に生成した励起子は、よりエネルギーの低いクロモファに移動し、励起子が最終的に行き着いたクロモファが、発光や電荷分離の起こるサイトとなる。本研究では、これを発光サイトと呼ぶ。発光サイトがデバイス性能を決定しているため、これについて詳細な知見を得ることは、非常に重要である。光子アンチバンチング測定により、共役ポリマー鎖の発光サイトの数は、分子量やコンフォメーションに依存することがわかってきた¹⁻³⁾。さらに、高空間分解能蛍光解析法を用いることで、発光サイトの空間的な位置をナノメートルスケールで特定することが可能である⁴⁾。本研究では、共役ポリマー鎖の発光サイトの数と位置を、分子量やコンフォメーションと相関付けて詳細に解明するために、単一分子鎖に対し、光子アンチバンチング測定、および高空間分解能蛍光解析法を行った。

また、金属ナノ構造体近傍の発光体は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)によって、蛍光増強を示す。本研究では、LSPR と相互作用した単一共役ポリマー鎖における発光サイト数の変化を検証するために、金ナノ粒子を単一共役ポリマー鎖に相互作用させ、光子アンチバンチング測定により、発光サイトの数を見積もった。

【実験】共役ポリマーとして、poly[2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene](MEH-PPV)(数平均分子量 M_n :55,000, 200,000, および 2,600,000)を用いた。MEH-PPV を分散させるマトリックスとして、poly(methyl methacrylate)(PMMA), および polystyrene(PS)を用いた。PMMA 薄膜中においては、MEH-PPV は小さくつぶれたコンフォメーションを、PS 薄膜中では、広がったコンフォメーションを形成する。これら2つのマトリックスにそれぞれ MEH-PPV を単一分子鎖レベルで分散させ、光子アンチバンチング測定、および高空間分解能蛍光解析法用の試料とした。また、LSPR と相互作用した単一 MEH-PPV 鎖の光子アンチバンチング測定においては、ガラス基板上に分散させた PS コート金ナノ粒子(AuNP/PS)の上に、MEH-PPV (M_n :55,000)を分散させた PMMA 薄膜を作製したものを試料とした。光子アンチバンチング測定は、465 nm ピコ秒パルスレーザーを用い、2台の APD で試料からの発光光子を検出して行った。また、高空間分解能蛍光解析法による発光サイトの位置の特定は、488 nmCW レーザーを用い、EM-CCD カメラで記録した蛍光像に対して行った。

【結果と考察】測定結果より、MEH-PPV(M_n :55,000)/PMMA、およびMEH-PPV(M_n :200,000)/PMMAにおいて、光子アンチバンチング挙動が観測された。そのため、この2つの試料中のMEH-PPV鎖においては、ある時間における発光サイトはただ1つである。同じ試料に対し、高空間分解能

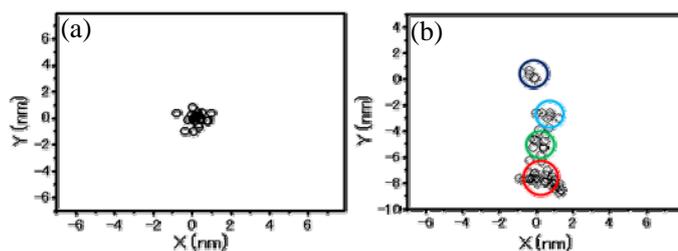


図1 MEH-PPV(M_n :55,000)/PMMA(a)、およびMEH-PPV(M_n :200,000)/PMMA(b)の発光重心位置の散布図。丸印が発光重心位置を示す。

蛍光解析法を用いて得た発光重心位置の散布図の一例を図1に示す。分子鎖の空間的サイズを4 nm~10 nm程度と見積もったMEH-PPV(M_n :55,000)においては、図1(a)に示すように、一定の発光重心位置を示す分子鎖が多く見られた。しかし、空間的サイズを6 nm~15 nm程度と見積もったMEH-PPV(M_n :200,000)においては、図1(b)に示すように発光重心位置が移動する分子鎖の数が増加した。これらの結果から、単一MEH-PPVにおける空間的サイズが約10 nm以下であれば、発光サイトが一定になる分子鎖が多く、10 nm~15 nm程度になれば、発光サイトが移動する分子鎖が多くなると言える。つまり、励起子が最終的に行き着く発光サイトが変化する分子鎖は、分子量に依存して増えると考えられる。さらに、図1(b)においては、

最も近い重心同士の場合でも、3 nm~4 nm ずつ距離が離れており、最も離れている重心同士の距離は、約9 nmであった。この分子鎖の空間的サイズは大きくても15 nm程度であることから、図1(b)に示した分子鎖における発光サイトは、ほぼ分子鎖全体にまたがって3 nm~4 nmの間隔で分布していると考えられる。このような発光サイトの数と発光重心位置に関して、PS薄膜中の広がったコンフォメーションを持つ分子鎖についても詳細な検証を行った。次に、単一MEH-PPV-金ナノ粒子系における発光挙動の測定結果を述べる。図2(a)に単一MEH-PPV鎖、および図2(b)に単一MEH-PPV鎖に比べて、

蛍光寿命がやや短くなった単一MEH-PPV-AuNP/PS系の光子アンチバンチング測定の結果を示す。図2(b)の分子鎖は、短寿命化したことから、LSPRと相互作用していると考えられる。図2(a)よりも図2(b)の方が、中心のピークが高いことから、AuNP/PS存在下では、光子アンチバンチング挙動を示しにくくなったことがわかる。この結果から、LSPRとの相互作用により、MEH-PPV鎖における同時に発光する発光サイトの数が増加した可能性が示唆された。

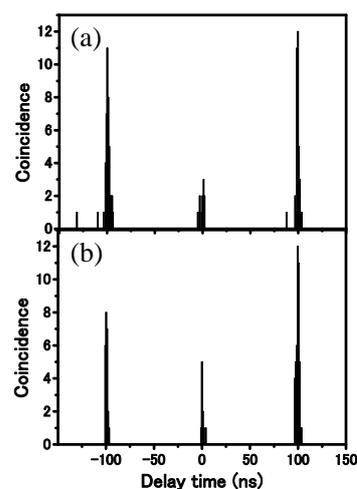


図2 光子アンチバンチング測定の結果。(a) 単一MEH-PPV。(b) 単一MEH-PPV-AuNP/PS系。

[1]S. Masuo, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 233114.

[2]S. Masuo. *et al.*, *Synth. Met.*, 2009, 159, 805-808

[3]S. Masuo, N. Nishi, M. Hosugi, S. Machida, A. Itaya. *Chem. Lett.*, 2010, 39, 780-782.

[4]S. Habuchi, S. Onda, M. Vacha. *Chem. Commun.*, 2009, 4868-4870