

近接場分光顕微鏡によるポリジアセチレン LB 膜の二光子光重合 と二光子蛍光の研究

埼玉大院理工¹, 分子研² ○坂本 章¹, 森 和彦¹, 井村 考平², 岡本 裕巳²

【序】 ポリジアセチレン Langmuir-Blodgett (LB) 膜は、単量体 LB 膜のアニールリングや光重合の条件により青色、赤色、青緑色など様々な色相を有する高分子膜を形成させることができる[1]。本研究では、石英基板上に作成した 10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩の単量体 LB 膜に、開口型近接場光学顕微鏡を用いてフェムト秒近赤外パルスレーザー (780 nm) を照射することで、光重合反応を引き起こすことを試みた。その結果、単量体 LB 膜は近赤外領域に吸収をもたないが、フェムト秒近赤外パルスレーザーの照射によって二光子光重合が進行したと考えられる実験結果を得た。本発表では、フェムト秒近赤外パルスレーザーの照射による二光子誘起発光の観測と、プローブの走査にともなうその強度変化、二光子誘起発光に対する入射 (励起) 光の偏光依存性、さらに二光子光重合により生成したポリジアセチレン LB 膜からの蛍光スペクトルとラマンバンドの観測などについて述べる。

【実験】 10,12-ペンタコサジイン酸のクロロホルム溶液 ($\sim 10^{-4}$ mol dm⁻³) を下層水 (CdCl₂ を含む緩衝液, pH 6.8) 上へ展開することで、10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩の水面上単分子膜を作成した。清浄な石英基板 (厚さ 0.1 mm) を、この水面上単分子膜 (表面圧 25 mN m⁻¹, 温度 15 °C) から 1 回引き上げることで、単量体 LB 膜を作成した。この単量体 LB 膜にアニールリング処理 (50 °C, 72 時間) を行ったものを測定対象とした。

開口型近接場光学顕微鏡 (空間分解能: 数十 nm) を用いて、光ファイバプローブの開口部より単量体 LB 膜を光照射し、二光子誘起発光と二光子光重合を励起した。透過光、発光などを対物レンズで集光後、検出した。光源は、透過測定にはキセノンランプを、二光子誘起発光測定にはモードロックチタンサファイアレーザー (波長 780 nm, パルス幅約 100 fs) を、光重合後の LB 膜の蛍光測定には Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) と He-Ne レーザー (633 nm) をそれぞれ用いた。入射偏光は 1/2 及び 1/4 波長板で制御した。また、検出光の偏光方向は検光子で識別した。

【結果と考察】 図 1a にアニールリング処理を行った 10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩の単量体 LB 膜の形状像 (10 μm × 10 μm) を示す。単量体 LB 膜の形状像 (図 1a) には凹凸が観測され、その高低差は約 5 nm であった。この高低差は、Out-of-plane X 線回折の結果[1]より、単量体膜 2 層分と考えられる。図 1a と同じ領域について、フェムト秒近赤外パルスレーザー (780 nm) を照射しながら測定した発光像を図 1b と図 1c に示す。図 1b と図 1c はそれぞれ近

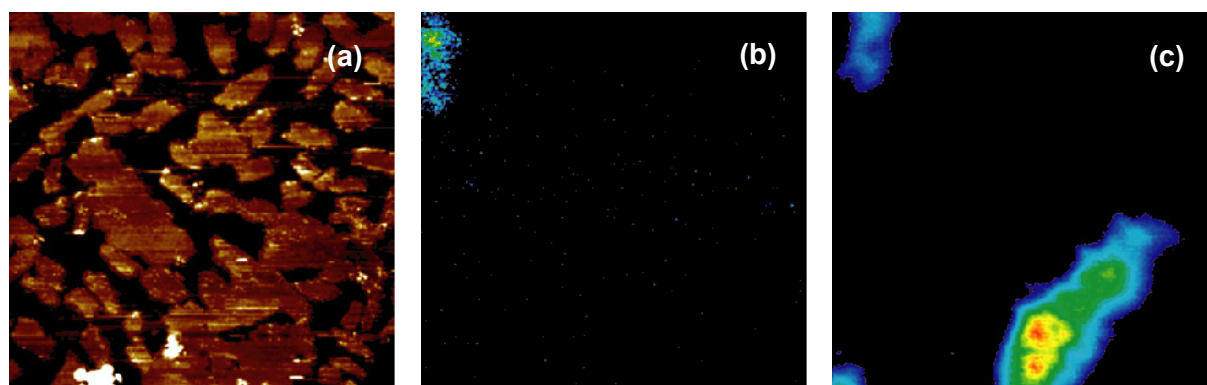


図 1 単量体膜の (a) 形状像と (b) (c) 二光子誘起発光像 (780 nm 励起) [10 μm × 10 μm]

接場プローブの 1 回目と 4 回目の走査時に観測された発光像である．図 1a-c から，発光は単量体膜 2 層分だけ高い領域からのみ観測され，近接場プローブの走査回数，すなわち，フェムト秒近赤外パルスレーザーの照射時間にとともに，発光領域が拡大していることが分かる．この場合とは逆に，近接場プローブの走査回数とともに発光強度が減少する場合もあった．観測され

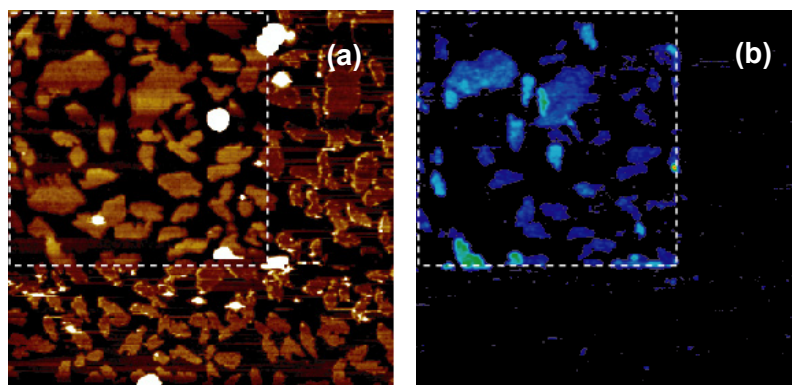


図 2 単量体膜の (a) 形状像と (b) 532 nm 励起の蛍光像 [15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$]

た発光の特徴は以下のとおりである．(1) 発光の入射 (励起) 光強度依存性から，観測された発光は近赤外パルス 2 光子によって誘起された発光と考えられる．(2) この二光子誘起発光は入射 (励起) 光の偏光に対して顕著な依存性を示した．すなわち，二光子誘起発光は水面上単分子膜の引き上げ方向，つまり LB 膜中での単量体分子の配向方向に大きく依存する．(3) 異なる発光領域において二光子誘起発光スペクトルを観測したところ，いずれも約 645 nm と約 565 nm に極大を有するスペクトルが得られ，顕著な発光サイト依存性は見られなかった．また，この二光子誘起発光スペクトルは，共役 π 電子系を有するポリジアセチレンからの蛍光スペクトル[2]と類似していた．

次に，フェムト秒近赤外パルスレーザーの照射にとともなう単量体 LB 膜の形状と光学特性の変化をより明確にするために，近赤外パルスレーザーを照射する領域を制限し，照射した領域と照射していない領域の比較を行った．単量体 LB 膜の形状像 (図 2a) 中の点線で示した領域にのみ近赤外パルスレーザーを照射し，その後，図 2a 全領域について 532 nm (連続発振) 励起で測定した発光像を図 2b に示す．図 2a と図 2b から明らかなように近赤外パルスレーザーを照射した領域 (図 2a の点線の内側) からのみ蛍光が観測された (図 2b)．また，近赤外パルスレーザーを照射した領域 (図 2a の点線の内側) と照射していない領域 (図 2a の点線の外側) では表面の特性に変化が生じ，照射した領域の高低差が少し変化することも分かった．

さらに，フェムト秒近赤外パルスレーザーを照射して蛍光を発する状態にした領域において，532 nm 励起と 633 nm 励起の蛍光スペクトルを測定したところ，532 nm 励起では，フェムト秒近赤外パルスレーザーによる二光子誘起発光スペクトルと同様のスペクトルが観測された．これに対し，633 nm 励起の蛍光スペクトルには，蛍光に重なって共役 π 電子系を有するポリジアセチレン骨格からと考えられるラマンバンドが 1450 cm^{-1} 領域と 2100 cm^{-1} 領域に観測された．

これらの実験結果はいずれも，フェムト秒近赤外パルスレーザーにより単量体 LB 膜の光重合反応が進行し，共役 π 電子系を有するポリジアセチレン LB 膜が生成したことを示唆する．ここで，近赤外パルスレーザーと同程度のパワーの連続発振の近赤外レーザーを用いて単量体 LB 膜を走査する実験を行ったが，走査した領域から蛍光は観測されなかった．したがって，近赤外レーザーの照射による熱によって重合反応が進行した可能性は低く，フェムト秒パルスレーザーによる多光子 (おそらく二光子) 過程で光重合反応が進行したと考えられる．現在，フェムト秒近赤外パルスレーザーの照射によって引き起される多光子光重合にとともなう LB 膜の透過スペクトルの変化も測定しており，これについても発表する予定である．

【参考文献】

- [1] A. Fujimori, M. Ishitsuka, and H. Nakahara, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13153 (2004).
- [2] K. Miyanao, T. Maeda, *Phys. Rev. B*, **33**, 4386 (1986).