

4P081

## 立体規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)ナノファイバーの 近接場分光イメージング測定

(埼玉大院理工<sup>1</sup>, 早大理工<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>)

○小林 徹<sup>1</sup>, 田中 伸樹<sup>1</sup>, 坂本 章<sup>1</sup>, 井村 考平<sup>2</sup>, 岡本 裕巳<sup>3</sup>

【序】立体規則性のあるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(RR-P3HT, 図1)は、自己組織化によって一次元ナノファイバー構造を形成し、このナノファイバー中でポリチオフェン鎖は秩序良く配向して $\pi$ -スタックした構造をとることが報告されている[1]. 本研究では、近接場分光顕微鏡を用いて、RR-P3HT ナノファイバーの蛍光像、ラマン散乱像および二光子誘起発光像を測定した. ポリチオフェン鎖の配向がナノファイバーと明確に相関していれば、吸収と発光はナノファイバーに平行又は垂直に強く偏光すると考えられるので、励起光と検出光の偏光を制御し、吸収と発光の異方性をナノレベルで分光学的に明らかにすることを試みた.

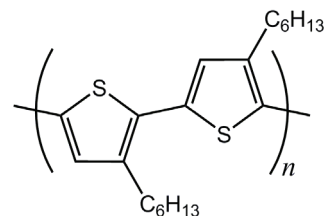


図1 RR-P3HT の分子構造

【実験】RR-P3HT(Aldrich)のシクロヘキサノン溶液(0.05 wt%)を150°Cに加熱後、25°C/hで室温まで冷却し、RR-P3HT ナノファイバーを析出させた. この溶液をおよそ30倍に希釈し、清浄なガラス基板にキャストして分散させたものを測定試料とした. 試料の原子間力顕微鏡(AFM)像を走査プローブ顕微鏡(Seiko Instruments, SPI3800/SPA300)を用いて測定した. RR-P3HT ナノファイバーの蛍光スペクトルは、蛍光分光光度計(JASCO, FP-6300)を用いて測定した.

近接場分光イメージング測定には、開口型近接場分光顕微鏡を用いた. 光源は、蛍光測定とラマン測定にはDPSSグリーンレーザー(532 nm)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)をそれぞれ用いた. 入射偏光は1/2および1/4波長板で制御し、検出光の偏光方向は検光子で識別した.

【結果と考察】図2にRR-P3HT ナノファイバーのAFM像を示す. AFM像(図2)には分散されたファイバー状のものが観測されており、既報[1]にしたがってRR-P3HT ナノファイバーを調製できたと考えられる. AFM像の高さプロファイルをとったところ、ファイバーの高さは約5 nm, 幅は約45 nmであった.

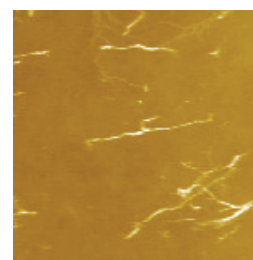


図2 RR-P3HT ナノファイバーのAFM像[3  $\mu\text{m}$   $\times$  3  $\mu\text{m}$ ]

近接場分光顕微鏡で測定したRR-P3HT ナノファイバーの形状像と、同じ領域について532 nm励起で測定した蛍光像を、それぞれ図3(a)

と図3(b), (c)に示す. 励起光の偏光は図の横方向に設定した. 図3(b)と(c)はそれぞれ検出光の偏光を横方向と縦方向に設定して測定した蛍光像である. この蛍光がナノファイバーからの蛍光であることを確認するために、近接場分光顕微鏡を用いて測定した

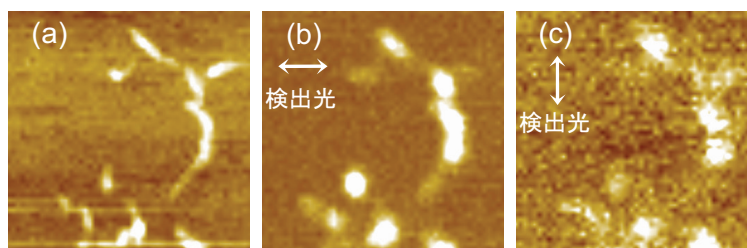


図3 RR-P3HT ナノファイバーの(a)形状像と(b), (c)蛍光像(532 nm 励起)[2  $\mu\text{m}$   $\times$  2  $\mu\text{m}$ ]

ナノファイバーの蛍光スペクトルを図4に示す. 図4(a)は形状像, 図4(c)は図4(a)の赤い四角で示した部分の近接場励起蛍光スペクトルである. また, 図4(d)は比較のために通常の蛍光光度計で測定した *p*-キシレンとエタノールの混合溶液に分散させた *RR*-P3HT ナノファイバーの蛍光スペクトルである. 図4(c)と図4(d)のスペクトルは比較的類似しており, 図4(c)はナノファイバーからの蛍光スペクトルと考えられる. また, 図4(c)のスペクトルに観測された波長約 576 nm の鋭いバンド(矢印)は, 励起波長 532 nm からのエネルギー差が約  $1450\text{ cm}^{-1}$  であり, *RR*-P3HT からのラマンバンドと考えられる. そこで, このラマンバンド強度を用いてラマン散乱像

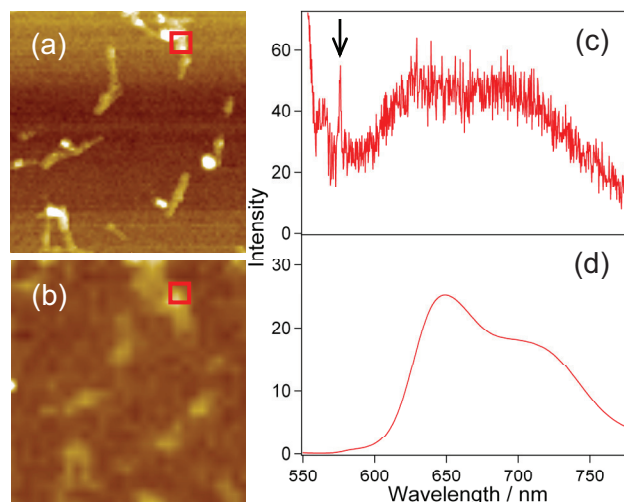


図4 *RR*-P3HT ナノファイバーの (a)形状像と (b)532 nm 励起のラマン散乱像および532 nm 励起の (c)近接場励起蛍光スペクトルと (d)通常(マクロ)の蛍光スペクトル[3  $\mu\text{m}$ ×3  $\mu\text{m}$ ]

を作成すると図4(b)のようになり, 形状像(図4(a))と良く一致した. これらのことから, 近接場分光顕微鏡で観測した発光は, 主に *RR*-P3HT ナノファイバーからの蛍光であり, これにラマン散乱光も少し寄与していることが確認できた.

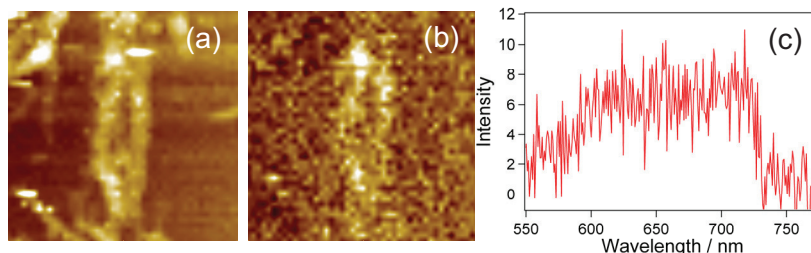


図5 *RR*-P3HT ナノファイバーの (a)形状像と (b)二光子誘起発光像および(c)二光子誘起発光スペクトル(780 nm 励起)[2  $\mu\text{m}$ ×2  $\mu\text{m}$ ]

ここで, 蛍光像の偏光依存性(図3(b)と(c))を比較すると, 図3(b)の蛍光の方が全体的に少し強く見える. しかし図3(b)の測定後に図3(c)を測定しているため, 図3(c)の蛍光強度には光退色の影響があり, これを考慮すると, 図3(b)と図3(c)ではほぼ同じ場所から発光が観測されており, ファイバーの長軸方向に対する明確な蛍光の偏光依存性はないように見える.

次に, 近接場分光顕微鏡を用いてフェムト秒パルスレーザー(780 nm)を照射して測定した *RR*-P3HT ナノファイバーの形状像と, 二光子誘起発光像, さらに近接場光励起の二光子誘起発光スペクトルを, それぞれ図5(a)~(c)に示す. 二光子誘起発光スペクトル(図5(c))の S/N 比が高くないものの, 532 nm 励起の近接場励起蛍光スペクトル(図4(c))およびナノファイバーの通常の蛍光スペクトル(図4(d))とほぼ同じ波長領域に発光が観測されている. したがって, 観測した二光子誘起発光(図5(c))は *RR*-P3HT ナノファイバーからの発光と考えられ, 図5(b)も *RR*-P3HT ナノファイバーからの二光子誘起発光像と考えられる. 二光子誘起発光像についても励起光(780 nm)の偏光を制御して偏光依存性を測定してみたが, 光退色の影響もあり明確な励起光の偏光依存性は確認できなかった.

以上のことから, 今のところ, *RR*-P3HT ナノファイバー中のポリチオフェン鎖は, 報告[1]にあるような秩序良く配向した $\pi$ -スタックした構造をしておらず, さまざまな方向の $\pi$ -スタック構造が混在して一次元ナノファイバーを形成していると考えている.

【参考文献】 [1] J. A. Merlo and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19169 (2004).