

2P043

## チューブ状シアニン J 会合体の近接場顕微分光

(早稲田大) 牧田賢彦, ○井村考平

### Near-field optical microscopy of tubular cyanine J-aggregates

(<sup>1</sup>Waseda Univ.) Yoshihiko Makita, ○Kohei Imura

【序】 分子集合体の電子状態は、分子間の双極子相互作用により変化するため、集合体内部の分子の相対配向や幾何構造により光学特性が変化する。例えば、平行な二つの双極子相互作用は、エネルギーレベルの安定化を、また反平行な双極子相互作用は、エネルギーレベルの不安定化を誘起する。前者の特性を示す集合体を J 会合体、後者を H 会合体と呼ぶ。J 会合体は、単量体と比べて赤方にシフトしたシャープなバンドが観測されるのが特徴である。この J バンドは、励起エネルギーが複数の分子に広がため、分子エキシトンと呼ばれる状態に相当する。シアニン系色素は、J 会合体の前駆体として用いられる。特に、両親媒性のシアニン色素は、自己集合によりチューブ状の J 会合体を生成することが知られている<sup>1)</sup>。J 会合体の光学特性は、その幾何構造、また構成分子の相対配向に依存するため、J 会合体の光学特性を分子レベルで詳細に明らかにするためには、高空間分解能での顕微分光測定が有効である。本研究では、シアニン系色素である bis(3-sulfopropyl)-5,5',6,6'-tetrachloro-11'-dioctylbenzimidacarbocyanine (C8S3)を用いてチューブ状の J 会合体を作製し、その蛍光および吸収特性を近接場光学顕微鏡により単一レベルで究明した。

【実験】 C8S3 J 会合体を溶液中に合成し、ガラス基板上に分散させて測定試料とした。試料溶液の分光特性は、吸収スペクトル測定および蛍光スペクトル測定により評価した。試料の顕微分光特性は、自作の開口型近接場光学顕微鏡を用いて評価した。試料は、近接場開口部より光照射し、発光および透過光を試料基板下に設置した対物レンズで集光し分光検出した。透過および蛍光測定には、それぞれキセノンランプおよび cw レーザー (532 nm) を光源として用いた。入射光の偏光特性は、1/2 および 1/4 波長板により制御した。また、試料の偏光特性は、対物レンズ透過後に設置した偏光板を用いて評価した。

【結果及び考察】 図1に C8S3 モノマー溶液 (青線) と J 会合体分散溶液 (赤線) の吸収スペクトルを示す。図から、J 会合体の生成により、吸収ピークが長波長シフトし、バンド幅がシャープになることが分かる。J 会合体の吸収スペクトルには、複数のピーク (580 nm, 589 nm, 590 nm) が観測される。これらの特性は、既報[1]の特徴と一致することから、溶液中に二重壁構造をもつチューブ状 J 会合体が生成していることが分かる。589 nm と 599 nm に観測されるピークは、それぞれ外側と内側のチューブの J バンドに帰属され、チューブの長軸方向に分極するこ

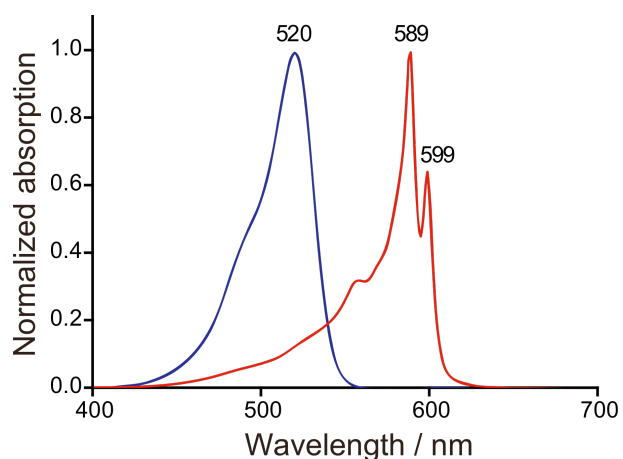


図 1. C8S3 モノマー溶液 (青線) と J 会合体分散溶液 (赤線) の吸収スペクトル。図中の数値は、ピーク波長を示す。

とが分かっている。一方、580 nm 近傍に観測されるピークは、チューブ長軸に直交する方向に分極するJバンドに帰属される。J会合体溶液の蛍光スペクトル(励起波長 532 nm)は、波長 589 nmと599 nm にピークを示し、それぞれ外側と内側のチューブのJバンドからの発光に帰属される。ガラス基板上に分散した試料の AFM 像測定の結果から、J 会合体の形状がファイバー状でありその直径が約 13 nm であることが分かった。C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像(励起波長 532 nm)を図 2(a)に示す。図中の明部は、蛍光の励起確率が高い部分を示す。図から、AFM 像測定同様、ファイバー状の構造が観測されることが分かる。また、単一のファイバーでは、励起確率がほぼ一定であることが分かる。一方、ファイバーの交差点やバンドルファイバーにおいて、蛍光強度は大きくなることが分かる。図 2(b)に単一 J 会合体の蛍光スペクトルを示す。図中の青線は、分光器の分解能を考慮して得たスペクトルである。これらの

スペクトルは、波長 586 nm, 597 nm にピークを示し、その強度比は約 0.4:1 である。この結果は、溶液試料を用いた測定結果と概ね一致する。このことは、溶液中およびガラス基板上的 J 会合体中の特性が一致することを示唆する。

蛍光の偏光成分を分割して測定した近接場蛍光励起像を図 3(a,b)に示す。図中の矢印は、検出した蛍光の偏光方向を示す。図から、矢印の方向に配向したJ会合体が明瞭に可視化されることが分かる。このことは、J 会合体の蛍光の遷移モーメントがチューブの長軸方向と一致することを示す。この結果は、チューブ状 J 会合体がレンガ状のレイヤがローリングして生成した構造であることと整合する。

J 会合体の蛍光は、光照射により退色する。退色前後の J 会合体の透過スペクトルを比較した結果、光退色により吸収スペクトル上から Jバンドのみが消失することが明らかとなった。したがって、退色前後の差分スペクトルから、単一のチューブ状 J 会合体の吸収スペクトルが得られる。また、局所光照射による退色点の空間的な広がりから、エキシトンの空間的な広がりを推測することができる。これらの詳細については、発表当日議論する。

#### 【参考文献】

1) H. von Berlepsch, et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1701 (2007).

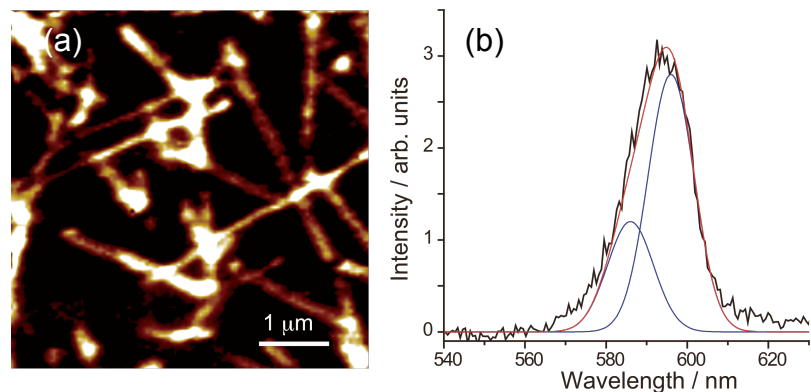


図 2. (a) C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像。励起波長: 532 nm。 (b) 単一 J 会合体の蛍光スペクトル。青線は、スペクトル分解した結果を示す。

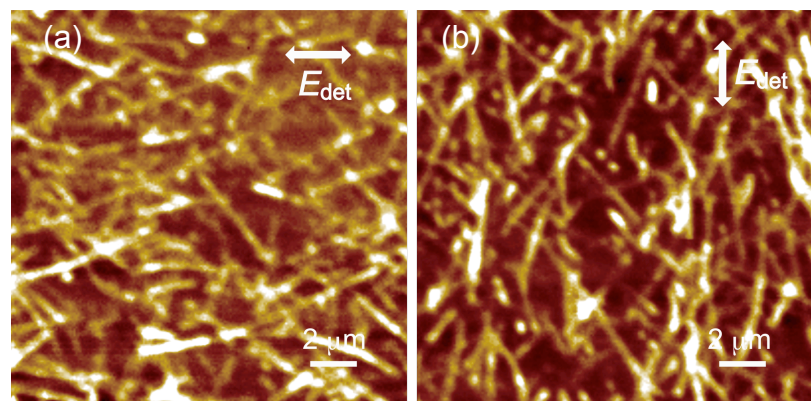


図 3. (a,b) C8S3 J 会合体の近接場蛍光励起像の偏光特性依存性。励起波長: 532 nm。矢印: 検出した蛍光の偏光方向。