

【序】 J 会合体は、両イオン性有機色素分子が自己会合して形成される、ナノからマイクロメートルサイズの超分子構造体であり、多くの分子ではファイバー状や楕円体など、異方的な形状を有する。J 会合体は、単体分子の吸収帯より長波長側に、強くシャープな吸収帯 (J バンド) を示す。これは、会合体内の分子が規則正しく整列し、その遷移モーメントが強く相互作用しているため、励起が複数の分子に非局在化した励起子状態が生成されるためである。また、会合体内の遷移モーメントの配向により、J バンドは強い偏光依存性を示す。このため、薄膜や溶液中で J 会合体を配向させることができれば、吸収スペクトルの偏光依存性から会合体内の遷移モーメントの配向方向を知ることができ、会合体の内部構造を解明するための手がかりが得られる。また、J バンドの強い偏光依存性を利用すれば、配向 J 会合体を含む薄膜は、偏光光学素子として応用できる可能性がある。

ファイバー状の J 会合体を形成する Pseudoisocyanine (PIC) 色素分子は、その光学特性や内部分子配列が詳しく研究されており、ファイバー内の分子の遷移モーメントはファイバーの長軸方向にほぼ平行に配向していることが知られている。今回、我々は二つの方法を用いて、PIC J 会合体ファイバーを配向させることに成功した。第一の方法は、薄いガラスセルの特定方向からのみ溶媒を蒸発させることで、蒸発方向に配向した J 会合体を成長させる方法である (自己配向)。第二の方法は、強磁場 (10T) を利用して J 会合体を配向させる方法である (磁場配向)。磁場中の分子会合体は磁化率に応じたエネルギーを得る。このため、会合体は磁場によるエネルギーが最小になるように、磁化率が最小の軸が磁場に平行となるように配向する。得られた配向 J 会合体の光学特性を偏光依存吸収スペクトルにより評価した。

【実験】 1. 自己配向：対面する二辺を開放した四角形のガラスセル (厚さ $3\mu\text{m}$) を製作し、1mM の PIC 水溶液をセルに満たした。開放した二辺から溶媒が蒸発することにより分子濃度が高くなり、セル内に J 会合体が生成された。

2 . 磁場配向： 90°C に熱した PIC (0.25mM)、NaCl (0.6M) 混合水溶液を 40°C まで冷却したところ、水溶液は J 会合体の生成を示す蛋白光を発した。この溶液をガラスセル (1mm X 10mm X 40mm) に移して超伝導マグネットのボア中に設置し、強磁場下 (10T) で室温まで冷却して J 会合体を成長させた。光学顕微鏡に組合せたスペクトロメーターを用いて、得られた J 会合体の偏光依存吸収スペクトルを測定した。

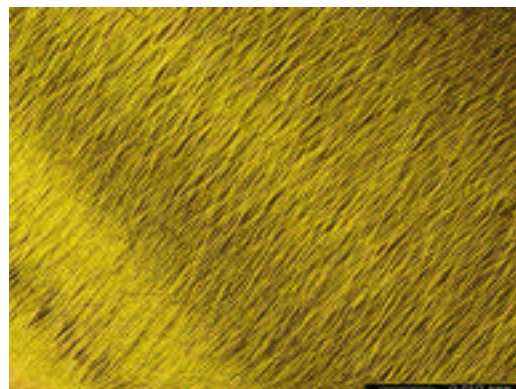


図1 自己配向 J 会合体の偏光顕微鏡写真。偏光板はクロスニコルの状態。

【結果と考察】 1.自己配向：図1は、自己配向によって生成したJ会合体の偏光顕微鏡写真である。ガラスセルの開放した辺と垂直に、幅3mmにわたって配向したファイバー状のJ会合体が非常に高い密度で生成した。単一のファイバーを分離して観測することができ、ファイバーの幅は約250nm、長さは約10 μ mであった。ファイバーが配向する理由は現時点では明らかではないが、開放辺から非常に高い密度でJ会合体が成長するため、ファイバー間の立体的な干渉により、開放辺と垂直にセルの内側に向かってJ会合体が成長したためと考えられる。

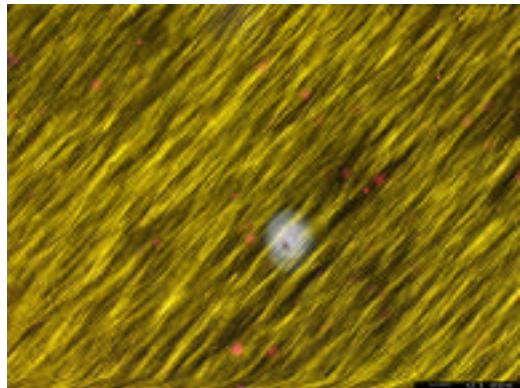


図2 磁場配向J会合体の偏光顕微鏡写真。偏光板はクロスニコルの状態。磁場方向は左上から右下(\)

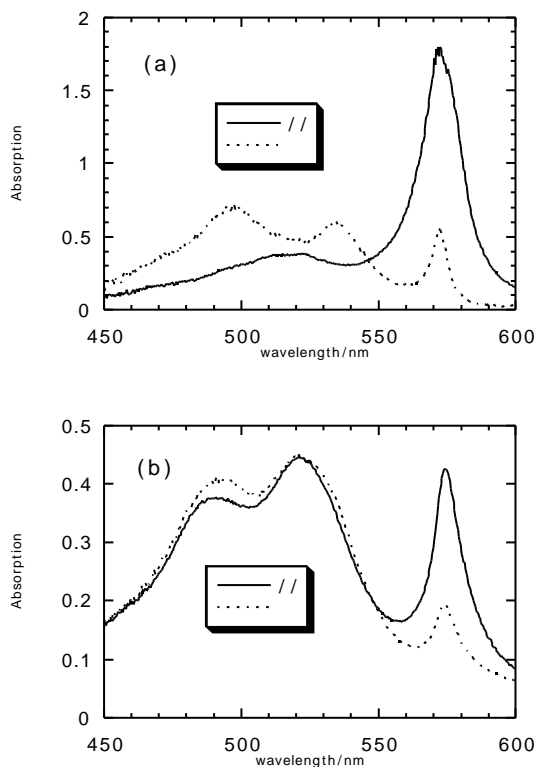


図3 (a) 自己配向J会合体と (b) 磁場配向J会合体の偏光依存吸収スペクトル

であった。これは、自己配向では、磁場配向に比べて、より強く配向したファイバーが得られることを示している。一方、磁場を用いると、広い範囲に渡って均一に配向したJ会合体が容易に得られるため、現実に使用可能なサイズの光学素子を作成するには、磁場配向は有力な手段である。

【参考文献】 [1] K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, T. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 577; *J. Lumin.* **60 and 61** (1994) 812.

2.磁場配向：図2に磁場配向したJ会合体の偏光顕微鏡写真を示す。磁場と垂直に配向したJ会合体が得られた。このことから、磁化率の最小軸はファイバーに垂直であることが分かる。J会合体の配向は溶液を磁場から取り出した後も変化せず、磁場内での配向がそのまま保存されている。これは、NaClを加えたことによる塩析効果でJ会合体が凝集し、溶液が粘性の高いゲル状に変化したためである。

3.偏光依存吸収スペクトル：図3に配向J会合体の偏光依存吸収スペクトルを示す。自己配向、磁場配向J会合体ともに、573nmに強いシャープな吸収(Jバンド)が観測された。このJバンドの強度は、ファイバー方向に平行な偏光に対して大きく、垂直な偏光に対して減少する。その二色比(Abs._{//}/Abs._⊥)の値は、自己配向の場合7.5、磁場配向の場合2.5