

【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超分子構造体であり、単体色素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整列により、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、会合体の内部分子配列を解明するための手がかりが得られる。

強磁場中で、分子は磁化率に応じたエネルギーを得る。このため、分子は磁場によるエネルギーを最小にするため、最小磁化率 (負) の軸が磁場に垂直となるように配向しようとするが、熱エネルギーにより阻止される。ところが、多数の分子が規則的に整列した J 会合体の場合、配向による磁場エネルギー変化が熱エネルギーを上回り、配向可能となる。したがって、強磁場を用いると J 会合体を配向させることができる。また、磁場配向の程度から会合体のサイズに関する情報も得られる。

Thiocarbocyanine (TCC) 色素分子 (図 1) は、LB 膜上などで J 会合体を生成することが知られている [1, 2]。注目すべきことは二種類の J 会合体を生成し、それぞれ波長の異なる J バンドを示すことである。我々は強磁場 (10T) を利用して J 会合体を配向させたフィルムを作成した。二種類の J 会合体の偏光吸収スペクトルと配向度の解析から、それぞれの会合体の内部分子配列とサイズについて検討した。

【実験】 90°C に熱したポリビニルアルコール (5g/L) と NaCl (20mM) 混合水溶液 2.5mL に、TCC エタノール溶液 (0.5mM) 100 μ L を加え、TCC の濃度を 0.02mM とした。この溶液をホールスライドガラスに移して超伝導マグネットのボア中に設置し、強磁場下で室温まで冷却して J 会合体を含んだフィルムを作成した。光学顕微鏡と組み合わせたスペクトロメータを用いて、その微小領域での偏光依存吸収スペクトルと二色比を、多数測定した。

また、気液界面上やフィルム中の J 会合体の磁場配向の様子を、偏光蛍光顕微鏡あるいは偏光吸収顕微鏡画像として観測した。

【結果と考察】 図 1 に磁場配向 J 会合体の偏光吸収スペクトルを示す。620nm と 645nm に J バンドが観測された。二つの J バンドは磁場と平行に偏

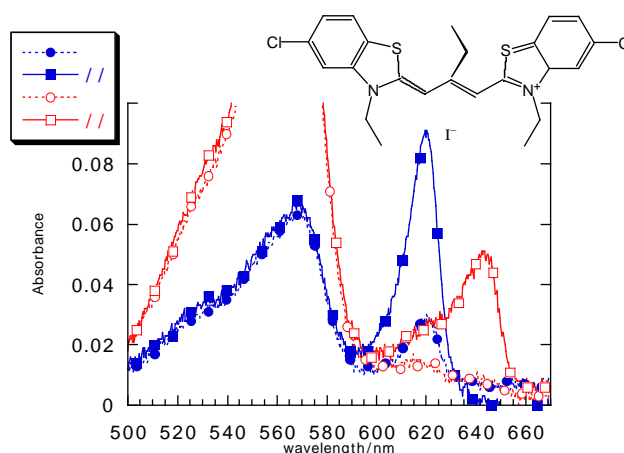


図 1 10T の磁場で配向した TCC J 会合体の偏光吸収スペクトル。右上は TCC の構造式。

光していた。これは、TCC分子の長軸が磁場と平行に整列していることを示している。この場合、負の磁化率の原因となる環電流が流れる電子環も磁場と平行となるので、最小磁化率（負）の軸が磁場と垂直になり、磁気エネルギー的にも安定した状態である。

620nmの吸収が観測された領域では、不定形のJ会合体が観測された（図2）。磁場と平行な偏光を透過した方が、磁場と垂直な偏光を透過した場合よりも、多くの会合体を観測できた。このように不定形であっても、内部では万～十万の分子が規則正しく整列しているために、磁場配向可能であることが示された。

図3は二つのJバンドの二色比のヒストグラムである。620nmの場合、3Tから10Tにすると最頻値が増加した。645nmでは、最頻値は磁場に依存せず、1のままであった。645nmの吸収が観測された領域では、会合体を観測できなかった事とあわせると、620nmの吸収を示すJ会合体のサイズが、645nmのものよりも大きいと結論できる。

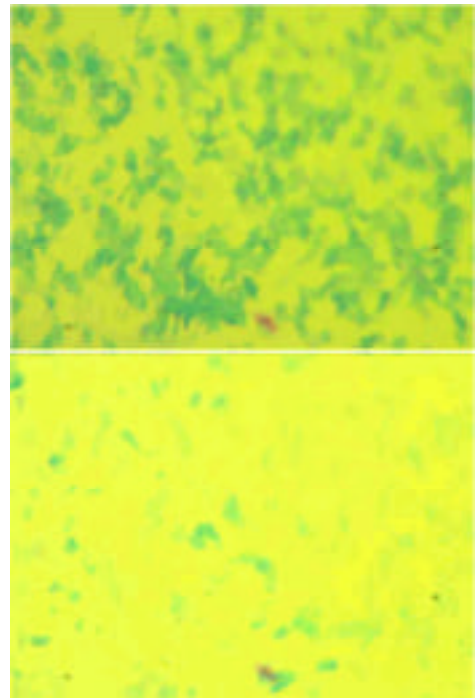


図2 磁場配向したTCC J会合体の顕微画像（71.8x53.2 μm^2 ）。上：磁場（水平方向）と平行な偏光を透過。下：磁場と垂直な偏光を透過。

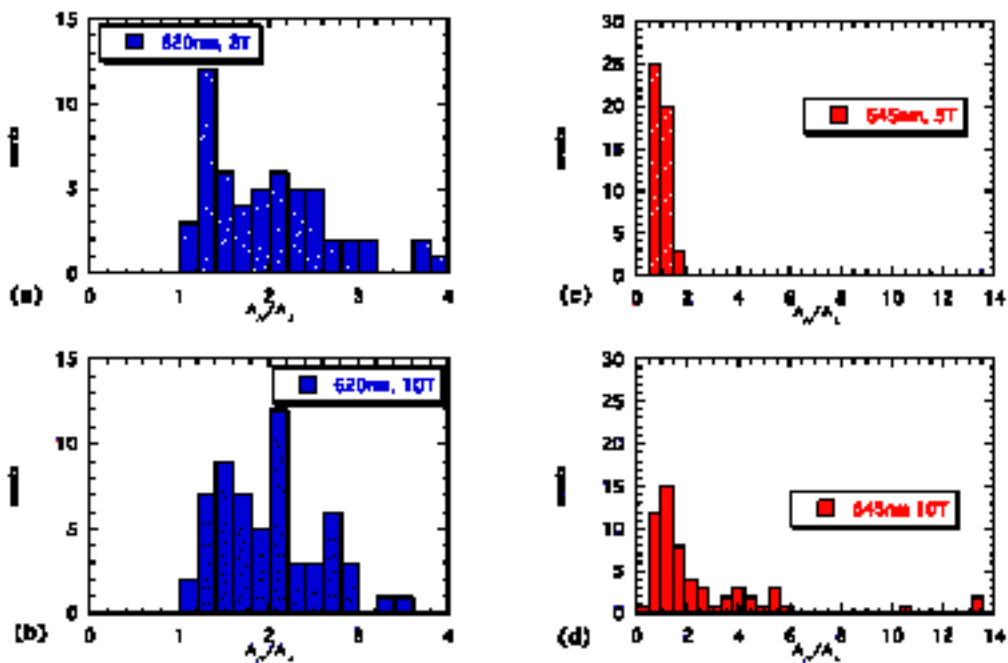


図3 Jバンドの二色比のヒストグラム。

【参照文献】 [1] N. Vranken, M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, H. Lavoie, P. Bélanger, C. Saless, *Langmuir* **16** (2000) 9518.
 [2] C. Reich, W.D. Pandolfe, G.R. Bird, *Photogr. Sci. Eng.* **17** (1973) 349