

## シアニン系色素 J 会合体に見られる光圧効果の蛍光解析

( 阪大院工・阪大 FRC ) 吉川 裕之、田中 嘉人、増原 宏

【序】集光レーザーの光圧を利用した光捕捉は、液中に分散した微粒子を捕まえ、操作することができる有力な手法である。我々のグループではナノ粒子や高分子の光捕捉に取り組み、光圧によるナノ粒子や高分子の集合構造、光学特性の制御に成功している<sup>[1,2]</sup>。光圧の大きさは粒子の体積に比例するため、溶液中の低分子を一粒ずつ光捕捉することは不可能であるが、高濃度溶液に光圧を作用させることで、溶液中に析出し始めたナノサイズの結晶や会合体を捕捉できると考えられる。本研究では、J 会合体を形成するシアニン系色素分子水溶液を取り上げる。大きな分極率や分極率異方性をもつ分子 J 会合体は、光圧が特異的に働くと期待される材料の一つである。シアニン系色素分子水溶液に近赤外レーザー光を集光したときの光圧効果を、二光子励起蛍光スペクトルを元に解析した。

【実験結果と考察】試料には 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride (pseudocyanine; 以下 PIC) 水溶液を用いた。図 1 に濃度 8 mM の PIC 水溶液の吸収、蛍光スペクトルを示す。吸収、蛍光スペクトルに特有の鋭いピークが見られることから、溶液中には J 会合体が存在することが分かるが、光学顕微鏡では確認できず、動的光散乱でも検出できないため、ナノサイズの会合体が分散していると考えられる。

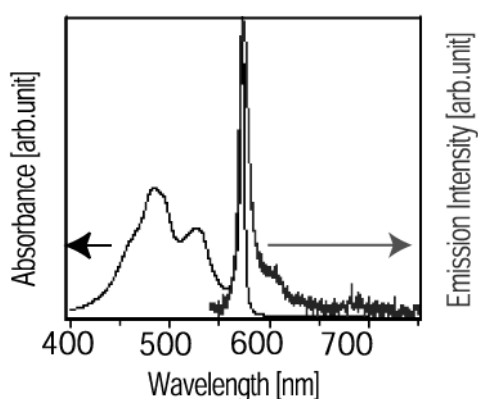


図 1 PIC 水溶液 (濃度 8 mM) の吸収及び蛍光スペクトル

この溶液をガラス基板上に滴下し、励起光を 100 倍対物レンズにより溶液中に集光しつつ、集光位置からの蛍光スペクトルを測定した。波長 532nm の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波を集光した場合 (図 2)、バルク測定と同じ蛍光スペクトルが得られ、蛍光強度の時間変化は見られなかった。一方、高強度の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波 (波長: 1064 nm) を集光し、二光子励起蛍光を測定すると、数秒 ~ 数十秒間続く蛍光が、断続的に観察された (図 3)。それぞれの一続きの蛍光は、蛍光ピーク波長

やバンド幅が異なることから、この不連続な蛍光は溶液中にあるナノサイズの J 会合体が、一粒ずつ光捕捉されていることを示していると結論した。

この手法により、溶液中に存在する J 会合体一粒ずつの蛍光ピーク波長、蛍光バンド幅、蛍光持続時間を調べ、それぞれの相関関係を求めた。その結果、水溶液中には蛍光ピーク波長とバンド幅の関係が異なる二種類の J 会合体が存在し、波長 570nm 付近に鋭い蛍光ピークを示す J 会合体は分極率が大きく、長時間光捕捉されることが明らかになった。これは高い配向秩序構造をもつ J 会合体ほど光圧が大きく作用し、強く捕捉されることを意味している。このように光捕捉と二光子励起蛍光を組み合わせることにより、他の手法では捉えることが出来なかった高濃度溶液中のナノサイズの J 会合体を、一粒ずつ蛍光解析することに成功した。さらに本手法を応用して、高配向秩序構造をもつ J 会合体を基板上的集光位置に選択的に固定化することにも成功したので、当日報告する。

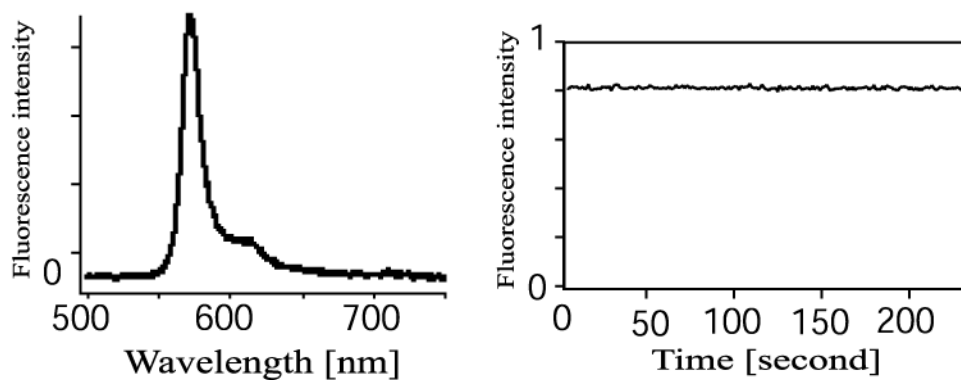


図 2 波長 532nm の励起レーザー光を集光したときの蛍光スペクトルと蛍光強度の時間変化

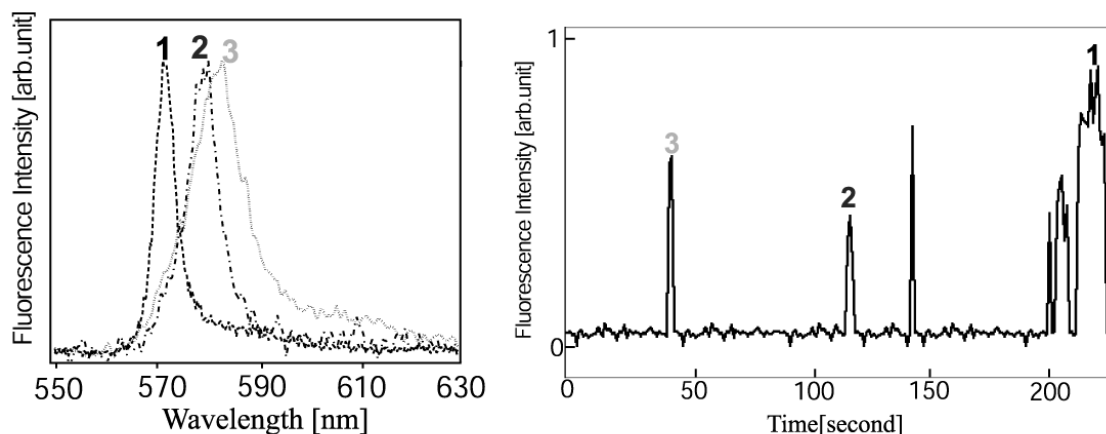


図 3 波長 1064nm の二光子励起レーザー光を集光したときの蛍光スペクトルと蛍光強度の時間変化

[1] H. Yoshikawa, T. Matsui, H. Masuhara, Phys. Rev. E, 70, 061406 (2004)

[2] S. Masuo, H. Yoshikawa, H. Masuhara et al., J. Phys. Chem. B, 109, 6917 (2005)