# フィブリル構造 TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体の顕微画像計測

井上 斗貴子, 平田 和之, 小田 勝\*, 谷 俊朗\* 東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻 \*ナノ未来科学研究拠点 〒 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

## Fibril-shaped TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J-aggregates studied by microspectroscopy

T. Inoue, K. Hirata, M. Oda\* and T. Tani\*
Department of Applied Physics, and \*Strategic Research Initiative for Future
Nano-Science and Tecnology, Tokyo University of Agriculture and Technology,
Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588

Taking fibril-shaped bundle structures of PIC J-aggregates as a prototype target, we have been investigating the exciton nature of the J's by measuring local reflectance and fluorescence spectra of individual fibrils. The experimental results indicate possibility of exciton-polariton onset with the formation of fibril-shaped bundle structures. To verify the existence of the polariton in another way, we prepare the fibril structures in polymer film from TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J-aggregates, elemental structure of which was recently characterized as cylindrical tubulins of molecular bilayers by Cryo-TEM. Results of present microscopic observations suggest the same features as PIC J-aggregates.

#### 1. 序論

J会合体は1936年にJelley等によってその発見が報告されて以来[1],長年に渡り多くの研究が蓄積されてきた.J会合体は、尖鋭で強度の強い吸収バンド(Jバンド)を持ち、Jバンドにおけるストークスシフトは小さいという特徴を持つ.またその優れた色選択性から、古くから写真の増感剤として用いられてきた.しかしその会合状態と電子状態の相関は未だに解明されていない部分が多く、その1つに励起子バンド構造がある.

我々はこれまでシアニン系色素の一種である1,1'-diethyl-2,2'cyanine(pseudoiso-cyanine, PIC)の形成する J 会合体についてバンドの起源を解明するため研究を行ってきた. 試料はサブミクロン程度の大きさを持つことから, J 会合体が東状に凝集したフィブリル構造をとっていると考えられる. 光学顕微鏡を用いた局所的な反射, 蛍光, 偏光測定から基本的に Frenkel励起子で描写される電子状態と, 1 次元に会合

すると考えられる PIC- J 会合体の構造の関係 について我々の見解を得た.

しかしこの研究過程で、反射率の高い特殊なフィブリルの示す局所反射スペクトル、局所偏光測定で単純なFrenkel励起子の考え方を用いて説明のできない特性が観測された。この特性は反射率の低いフィブリルでは観測されず、フィブリルの高次構造を反映した新たな光物性であるのではないかと考えた。

そこで、フィブリルの高次構造の可能性を検証することを目的とし、PIC- J 会合体とは異なる会合構造をとる3,3'-bis (3-Carboxy-propyl)-5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-dioctyl-benzimida-carbo-cyanine(TDBC-CsO<sub>3</sub>)を用いて反射率の高い特殊なフィブリル構造に現れる特有な光物性についての研究を行った。TDBC-CsO<sub>3</sub> J 会合体は TEM による構造解析などから、螺旋構造を形成すると考えられている[2].

今回は上記の目標に向け、フィブリル構造 TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体を作製した. そしてフィ ブリル化に伴う会合構造の変化を検証するため溶液中およびスピンコート法により PVS 薄膜中にフィブリルを固定した基板試料のマクロ分光計測を行った。また反射率の高い特殊なフィブリルで観測した光学特性の検証のために、光学顕微鏡を用いた局所反射測定を行った。

### 2. 実験

#### a) 試料作製

ポリマー中にフィブリル構造 TDBC- $C_8O_3$  J 会合体を作製した試料(顕微画像測定に使用)の作製方法を以下に示す. 10mM NaOH aq.に TDBC- $C_8O_3$ を加え,色素濃度を  $1.5 \times 10^{-2}$  M とした溶液を室温で暗室に 1 日放置した(① 溶液とする). PVS に 10 mM NaOH aq.を加え 7.5 mg/ml とし,湯煎で 95  $^{\circ}$   $^{\circ}$  程度に加熱し PVS を溶かした(②溶液とする).この PVS 溶液(②溶液)を室温程度に冷ました後再び湯煎にかけ 60  $^{\circ}$   $^{\circ$ 

J 会合体形成→ポリマーを加えフィブリル化 →基板上に固定、という各プロセスでの光学特性を測定するため、各時点での溶液試料を別途用意した(溶液中のマクロ吸収,蛍光,励起スペクトル測定に使用). ①溶液のみの試料,②溶液の濃度を変えた試料を作製した.

#### b) 測定

溶液中のマクロ吸収スペクトル測定には紫外可視光分光光度計(JASCO, V-570),蛍光,励起スペクトル測定には分光蛍光光度計(JASCO, FP-6500)を用いた.

顕微画像計測の光学系を図 1 に示した. 光 学顕微鏡(Nikon, TE2000U), 油浸型対物レ ンズ(Nikon, ×100, N.A.=1.45)を用いて測 定を行った.

局所反射スペクトルは、分光器 (Jobin Yvon, THR 1500)から入射光の波長を13.5nm/minで走査させ、試料からの反射光を二次元 CCD検出器 (Princeton Instruments, Cascade 512B)で波長 0.9nm ごとに 200 枚連続撮影し、画像解析をすることにより測定した.

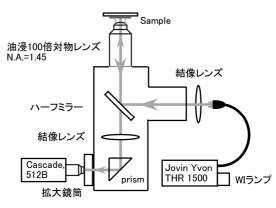


図1 顕微画像計測光学系

#### 3. 結果・考察

まずフィブリル化した試料との比較のため、フィブリル構造を形成していない TDBC- $C_8O_3$  J 会合体の溶液(①溶液、色素濃度: $1.0 \times 10^{-5}$  M)のマクロ吸収、蛍光、励起スペクトルの測定を行った.この結果を図 2 に示す. TDBC- $C_8O_3$  J 会合体の吸収ピーク波長は600 nm、582 nm、561 nm 付近に観測され(実線)、蛍光スペクトルのピーク波長は602 nm に付近に観測された(破線). また586 nm 付近にも弱い蛍光ピークが観測された.

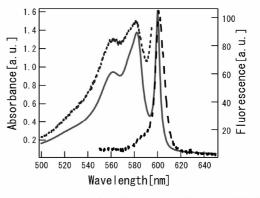


図2 TDBC- $C_8O_3$  J会合体の吸収(実線), 蛍光(破線) 励起スペクトル(点線). 蛍光スペクトルの励起波長530nm, 励起スペクトルの検出波長602nm

一般に蛍光は最低励起一重項状態からのみ 観測されるが、586 nm からの蛍光も観測され た. また、582 nm のバンドにおいて、吸収と蛍 光スペクトルの強度に大きな違いが生じている。 これらのことから、600 nm と 582 nm のバンド は異なる構造の J 会合体から構成され、その二 つの電子状態が重なりあっている可能性[3]が 上げられる. また、この 586 nm の蛍光は 582 nm の吸収ピークに対応していると考えられる。 これらの詳細については現在調査中である。

次に、 $TDBC-C_8O_3$  J 会合体をフィブリル化させ、基板に固定するためにポリマーを加えた試料(①+②溶液)についての結果を示す.

フィブリル化によるスペクトルの変化を測定するため、②溶液のPVSの濃度を変化させたときの溶液のマクロ吸収スペクトルの結果を図3に示す.(ただし、①、②溶液を混合する過程ではTDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>J会合体には熱を加えておらず、湯煎した後室温にしたPVS溶液と色素溶液を混合した.)図3よりPVSの濃度が増すにつれて吸光度が減少しているが、吸収バンド位置には変化がない事が分かる。また顕微鏡を用いた反射画像測定により、PVS濃度が7.5mg/mlの試料でフィブリルを確認した。このことから、溶液中ではフィブリル構造を形成しても基本的にTDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>J会合体の螺旋構造は保たれているものと考えられる。

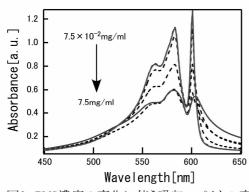


図3 PVS濃度の変化に伴う吸収スペクトル変化

この方法で作製した試料はフィブリル化している会合体の数が少なく, 顕微画像計測に適

していない. そこで PIC での試料作製方法に 基づき、①、②溶液を混合する際に TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体に熱を加えることで, 顕 微画像計測に適した試料を作製した.この溶 液と基板試料のマクロ吸収スペクトル測定の結 果を図 4(a), 基板試料の反射画像計測の結果 を図 4(b)に示す. 溶液中での吸収スペクトル (実線)では、図2のフィブリル化していない試料 とほぼ一致し602 nm, 583 nm, 559 nm 付近 にピークが現れた.このことから、試料に熱を加 えても TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体の螺旋構造は保 たれているものと考えられる. 一方基板試料(破 線)では,610 nm,595 nm 付近にピークが現 れた. 吸収スペクトルのピークの変化から, 会 合構造が変化した可能性が考えられる. このよ うな基板と溶液での吸収スペクトルの変化は PIC 試料では観測されなかった. また図 4(b)に 示したように、 基板上でフィブリルを観測した.

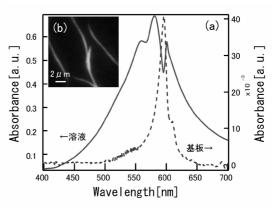


図4 マクロ吸収スペクトル(a)と反射画像(b)

フィブリル構造を形成した基板試料でのスペクトルの変化についての考察のため、まずフィブリル化していない溶液中での TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体の会合構造について説明する.この試料については近年研究が進められており、2分子層小管螺旋構造をしていると考えられている[2].また溶液中の TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体にPVA を添加した実験[3][4]から、600 nm 付近のバンドが 2 分子層の内側の分子に起因したバンドで582 nm 付近のバンドは外側の分子に

起因したバンドだと考えられている. このとき 582 nm 付近のバンドは親水性である PVA の 効果により, 591nm に新たなピークとなって現れる.

この考えに基づきフィブリル化した試料での溶液中と基板でのマクロ吸収スペクトルの変化を解釈すると、溶液では602 nmと583 nmに現れたバンドが、基板にスピンコートすることでレッドシフトし、外側の分子に起因する583 nmのバンドは親水性である基板との相互作用が働き593 nmにピークが現れたと考えることができる. 基板との相互作用を検証するため、親水性の基板と疎水処理を施した基板との比較も検討している.

この方法で作製した試料の局所領域での顕 微画像計測の結果を図5に示す.

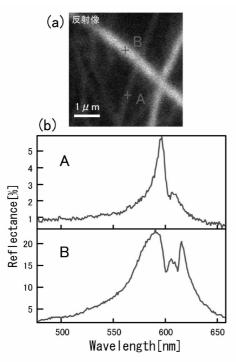


図5 反射像(a)と局所反射スペクトル(b)

反射像図 5(a)上の観測点 A, B における反射スペクトルを示したものが図 5(b)である.この図から反射率が 6%程度の A 点の反射スペクトルに対し, 反射率が 25%と比較的高反射率の B 点における反射スペクトルは線幅が増大していることが分かる.またディップも確認できる.この

ような反射率の増大に伴うスペクトルの変化は、フィブリル構造 PIC J 会合体でも観測されている. 線幅の増大は Frenkel 励起子を用いては説明する事ができず、フィブリル化し振動子強度が大きくなることによって、励起子ポラリトンの状態がスペクトルに現れているのではないかと考えている. 一方ディップは反射率の高いフィブリルで厚みが増し、フィブリルの上面と裏面での反射光が干渉するため生じると考えられる.

#### 4. まとめ

フィブリル構造 TDBC-C<sub>8</sub>O<sub>3</sub> J 会合体を作製した. 溶液中ではフィブリル構造の形成による変化は無かった. この試料を基板にスピンコートすると会合構造が変化した. 局所領域の反射スペクトル測定では,フィブリル構造 PIC J 会合体と同様に,比較的反射率の高いフィブリルにおいてはスペクトル線幅の増大とディップが存在し,励起子ポラリトン特性を観測した.

今後,局所領域での偏向測定等によりフィブリルの高次構造の可能性を検証するためには,基板試料における TDBC-CsO<sub>3</sub> J 会合体の会合構造の解明が必要である.また,J 会合体の励起子ポラリトン特性の詳細を解明するため,J 会合体を微小共振器の活性層とし,閉じ込め光との強い相互作用を生じさせ積極的に励起子ポラリトンの状態を作り出し検出することを検討している.

#### 参考文献

[1] E. E. Jelley, Nature, 138, 1009-1010 (1936).

[2] H. von Berlepsch, C. Bottcher, A. Ouart, C. Burger, S. Dahne, S. Kirstein. J. Phys. Chem. B, 104, 5255 (2000).

[3] H. von Berlepsch, S. Kirstein, R. Hania, C. Didraga, A. Pugzlys and C. Bottcher, J. Phys. Chem. B, **107**, 14176 (2003).

[4] A. Pugzlys, P. R. Hania, C. Didraga, J. Knoester and K. Duppen, Sol. Stat. Pheno, 97-98, 201, (2004).