色素集合体のナノテクノロジー

Nanotechnology of Dye Aggregates

オラフ カートハウス

色素とその集合体は近年ますます注目を集めている。蛍光寿命や吸収スペクトル、発光スペクトル、エネルギー移動などの多くの光物理特性は、色素の集合状態に依存して変化する。高感度のエネルギー移動を達成するためには、色素分子の配列や配向が重要な役割を演じる。二つのよく知られた例としては、紫色光合成細菌の反応中心を取り巻く光捕集アンテナ系タンパク質 (LH1 と LH2)^{1), 2)} や写真フィルム中の増感色素として使われるシアニン色素³⁾ があげられる。

シアニン色素は、一般に J 会合体とよばれる集合体を形成する。G. Scheibe と E. E. Jelly は 1930 年代にそれぞれ個別に J 会合体を発見し、吸収スペクトルが赤色シフトし、シャープになることを指摘した。これは色素分子間の双極子相互作用の結果、励起状態準位の分裂が引き起こされるためであることを、後に A. S. Davidov が言及している⁴⁾。このような色素の集合現象については古くから知られていたが、集合体のサイズと光物性との関係についてはまだよく理解されておらず、1980 年代から現在に至るまで詳細な研究が行われてきた。

シアニン/高分子複合体の薄膜スペクトルを測定すると、J 会合体のサイズは測定者によって大きな相違が生じる。ひとつの集合体中の分子数は 20 から 50,000 までの相違があった⁵⁾。走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) は 1990 年代になってひとつの集合体の分光とサイズを測定するために使われ始めたが、その空間分解能 (50 nm) では分子レベルでの測定は困難であった。これまでに報告されているシアニン/高分子複合体のサンプルは、幅が数十ナノメートル、長さ数ミクロンのファイバー状であり、孤立した (互いに相互作用のない) 集合体の測定やイメージングはほとんど不可能に近い。

そこで、筆者はテラレーメイドの色素集合体の作製のための新しいアプローチを提案したい。近年、基板上にマイクロメートルサイズの高分子ドット (ここでは「マイクロドーム」と名づける) を作製する新しい方法を確立したば

図1 ポリスチレンマイクロドーム中のシアニン色素による蛍光強度の3次元マップ (色素濃度: 0.1 wt%)

かりであるが^{6), 7)}, それは高分子の希薄溶液をキャストリングする際に、溶液のディウェットングを利用して、マイクロドームの二次元パターンを作製するという方法である。このマイクロドームは空間的に数ミクロンの間隔で分離され、固定化されている。高分子のキャストリング溶液にごく少量の色素を加えると、その色素はドームに取り入れられる。このことにより、単独のドームのイメージングと蛍光スペクトルの測定が可能になり、隣接するドームは互いに影響を与えない。たとえば、直径 1 ミクロン、高さ 50 ナノメートルのマイクロドームの体積は 10^{-18} リットルまたは 1 attoliter になる。色素の高分子マトリックス中の濃度や溶解度を調整することによって、マイクロドームごとに単独の (孤立) 色素集合体を作製することが可能になる。

この新しい作製方法は、テラレーメイドで色素集合体のサイズを制御することを可能にした。今後、この手法は、光物理と電子光学の分野において有機材料を活用していくうえで、またより深い理解をもたらす技術として大きなインパクトを与えるものと期待している。

文 献

- 1) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthorn-waite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs: *Nature*, **374**, 517 (1995)
- 2) J. Deisenhofer, D. Epp, K. Miki, R. Huber, J. Michel: *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984)
- 3) T. Tani: "J-Aggregates," T. Kobayashi, Ed., World Scientific, Singapore (1996)
- 4) A. S. Davidov: "Theory of Molecular Excitons," Plenum Press (1971)
- 5) 三沢和彦: 応用物理, **69**, 1401 (2000)
- 6) O. Karthaus, K. Iijiro, M. Shimomura: *Chem. Lett.*, 802 (1996)
- 7) O. Karthaus, L. Grasjo, N. Maruyama, M. Shimomura: *Chaos*, **9** (1999)