

## ポルフィリン化合物の単一ナノ粒子分光

(濱野財団<sup>1</sup>、阪大院工応物<sup>2</sup>、阪大CASI<sup>3</sup>、JST-CREST<sup>4</sup>)

○宇和田貴之<sup>1</sup>、細川陽一郎<sup>1,2,4</sup>、増原宏<sup>1,3,4</sup>

### [序]

我々はこれまで、金ナノ粒子やペリレン、ペリレン誘導体、共役系高分子ナノ粒子などの光学特性について、ナノ粒子化することで発現する固有のサイズ効果を検討してきた<sup>1,2</sup>。従来の多数粒子の集団系の測定で得られる分光スペクトルは、サイズや形状等の分布の重なり合った不均一広がりを持つため、粒子サイズ、形状と光学特性との関係の定量的評価には単一粒子の分光測定が必要不可欠であることを示してきた。今回我々は再沈殿法により作製したポルフィリン化合物のナノ粒子の光学特性を、単一粒子分光測定により調べた結果について報告する。ポルフィリン化合物は顕著な光捕集特性、光電変換特性を示し、また光合成にも重要な役割を果たしているため、古くから研究が進められている光機能性材料であり、太陽電池や光触媒への応用が期待されている。このポルフィリン化合物をナノ粒子化することで、分子、バルクとも異なる新規機能の発現が期待され、同時に多様な用途への応用が期待される。このため、単一粒子分光により光学特性のサイズ効果を調べるのが重要である。

### [実験]

ポルフィリンナノ粒子は再沈殿法により作製した<sup>3</sup>。100~400  $\mu\text{l}$ の5,10,15,20-Tetraphenyl-21H, 23H-porphine iron(III) chloride (Fe(TPP)Cl; Sigma-Aldrich)のTHF溶液(1 mM)をマイクロシリンジにて10 mlの純水中に急速注入した。コロイド水分散液は恒温槽にて60°Cで1時間静置した。粒径、粒子形状とそれらの分布は、コロイドをガラス基板の上にキャストした試料をAFM(Bioscope, Nanoscope IIIa, Veeco Inc.)で観察し評価した。

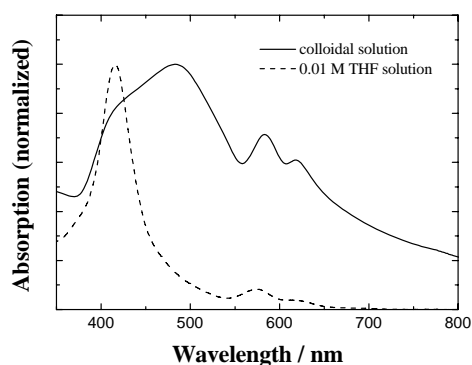
ナノ粒子集団系の光学特性は紫外可視吸光度計(U-3310, Hitachi)により調べた。粒子一粒ごとの光学特性はコロイドをガラス基板の上にスピコートし、分散、固定させ、暗視野照明レイリー散乱顕微分光システム<sup>1</sup>により広帯域(400-800 nm)の光散乱スペクトルを測定し調べた。

### [結果と考察]

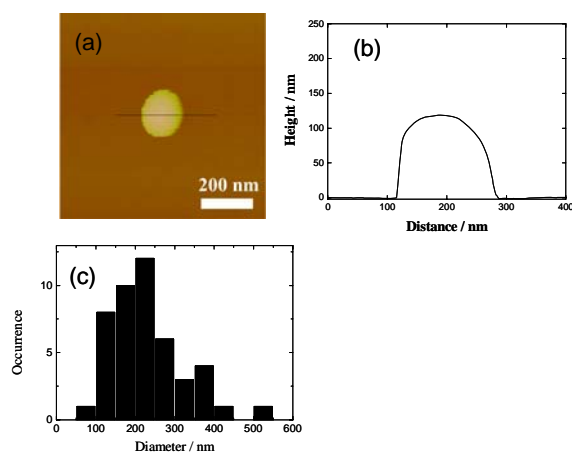
粒子作製時のFe(TPP)Cl THF溶液の注入量を400  $\mu\text{l}$ として得られたFe(TPP)ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルをFig. 1に示す。コロイドの吸収スペクトルは溶液のそれと比べてベースが浮き上がっており、また溶液においては400 nm近傍に見られるSoret帯が分裂すると共に、550-650 nm近傍に見られるQ帯が長波長側へとシフトしていることが確認された。これはこれまで報告されているポルフィリン化合物ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルの特長とよく一致しており、ナノ粒子が作製されたことを示唆している<sup>4</sup>。

単一Fe(TPP)ナノ粒子のAFM像及びその断面プロファイル、AFM測定により得られた約60個の粒子のFe(TPP)ナノ粒子のサイズ分布をFig. 2に示す。100 nmから300 nmと広いサイズ分布を示しており、平均粒径は230 nmであることが分かった。また粒子同士の凝集は確認されず、粒子は水中にて安定に分散していると考えられる。

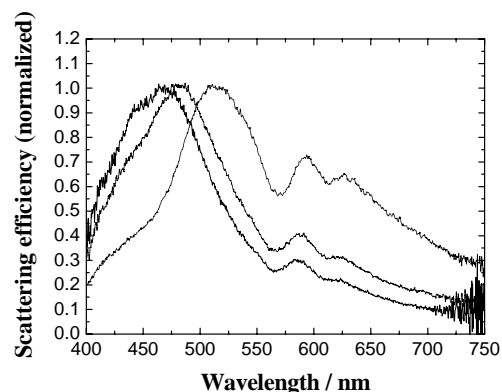
単一Fe(TPP)ナノ粒子の光散乱スペクトルをFig. 3に示



**Figure 1** Absorption spectra of Fe(TPP) aqueous colloidal solution and of its THF solution (0.01 mM).



**Figure 2** (a) AFM image of a Fe(TPP) nanoparticle. (b) Surface height profile along the line in the image. (c) Histograms of the diameter of Fe(TPP) nanoparticles obtained from AFM images.



**Figure 3** Three representative light scattering spectra of single Fe(TPP) nanoparticles.

す。暗視野照明において粒子はそれぞれ青から橙色の輝点として確認することができ、単一粒子のスペクトルはその色の違いを反映して一粒ごとに異なるものとなった。この粒子ごとに異なる光散乱スペクトルの由来は、サイズに依存した光学的な効果(Mie散乱)またはサイズ毎に異なる分子会合状態の違いによる電子状態の変化、あるいはそれらの複合的な要因によるものと考えられる。そこで多数の単一粒子について調べた結果、Soret帯、Q帯のピーク波長およびSoret帯とQ帯の散乱光強度の相対比が粒子ごとに大きく異なることが分かった。さらに、Soret帯のピーク波長が長波長側にある粒子ほどSoret帯とQ帯の散乱光強度の相対比は増加する傾向にあることを初めて明らかにした。このためAFMと単一粒子分光の同時測定、および単一粒子の光散乱スペクトルの偏光特性測定を現在検討しており、まとめて報告する。

以上のように、粒子集団系を対象としたコロイドの吸収スペクトルは、一粒ごとに異なる粒子のスペクトルの総和となるために不均一な広がりをもったものと考えられ、それらの分布を排除して粒子一粒の分光スペクトルを直接得ることのできる単一粒子分光の必要性を示すことができた。また、近年ではポルフィリン化合物はセンシングデバイス材料としても注目されており<sup>5</sup>、ナノ粒子化と単一粒子分光測定を組み合わせ、ナノ空間センサーとしての展開を図ることができると考えている。当日はナノ粒子作製条件を変化させ粒子サイズを変化させて同様の実験を行った結果についても報告する。

#### [謝辞]

本研究において大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻朝日剛准教授に暗視野照明レイリー散乱顕微分光システムを使用させて頂き、また議論していただきました。ここに感謝致します。

#### [参考文献]

1. Uwada, T.; Toyota, R.; Asahi, T.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1549; Itoh, T.; Asahi, T.; H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1667.
2. Volkov, V. V.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Masuhara, A.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Nakanishi, H., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7674; Matsune, H.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Kasai, H.; Nakanishi, H. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2005**, 846, DD10.8.1; Gesquiere, A. J.; Uwada, T.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Barbara, P. F., *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1321.
3. Kasai, H.; Kamatani, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. *Jap. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L221.
4. Gong, X.; Milic, T.; Xu, C.; Batteas, J. D.; Drain, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14290; Drain, C. M.; Smeureanu, G.; Patel, S.; Gong, X.; Garnod, J.; Arijeloyea, J. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1834.
5. Zhang, C.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11548.