

### 3P088 液相レーザーアブレーションによるポルフィリン・フタロシアニンナノ微粒子の創製と化学反応誘起

(鹿児島大理) Kwati Leonard, Myint Thein Tun, 蔵脇 淳一

〔序〕金属ポルフィリン分子は、光化学、光生物反応等の光に関係した自然科学の広汎な領域にわたって極めて興味深い重要な系であり、バクテリアや植物の光合成反応中心のモデルである分子デバイス等の構成要素として重要である。一方、生体では、生体膜に垂直配向したペプチド分子中の各種官能基が特定の配列・配向構造をとり、個々の官能基が協調的に機能して、高度な情報の受容・伝達・変換や、高効率なエネルギー変換機能を発現している。これまで、高効率な変換効率を有する光電変換素子を開発する目的で、配列・配向を制御したポルフィリン ペプチド複合体の生成や固定化に関する分光研究を行ってきた。分子を基板上に固定化する方法としては気-液界面上に形成させた Langmuir-Blodgett 膜を基板上に移しとる方法や、チオール化合物と貴金属表面との反応を利用した自己組織化膜などがよく知られているが、これらの方法では基板上での分子パターンを制御することは困難であり、そこでわれわれはレーザーアブレーションを用いたポルフィリン ペプチド複合体分子の高配列に固定化させる方法の開発を行っている。本研究では、液中レーザーアブレーション法を用いてポルフィリン分子のナノ微粒子を生成させ、そのキャラクタリゼーションを分光学的手法を用いて行うとともに、さらに基板薄膜上に吸着固定化させ、生成したナノ粒子の光物理学的特性や吸着配向状態について考察した。

〔実験〕ポルフィリン分子としては、亜鉛テトラフェニルポルフィリン (ZnTPP)、Tetraphenylporphyrin tetrasulfonic acid (TPPS) を用い、フタロシアニン誘導体として、Copper(II) phthalocyaninetetrasulfonic acid (CuTsPc) を用いた。貧溶媒として、 $H_2O$ , methanol, ethanol, THF, 2-methyl-2-propanol そして acetone をそれぞれ使用した。種々の溶媒 3ml が入った石英セルに CuTsPc 0.5 mg ( $1 \times 10^{-5}$  mole) 入れ、攪拌しながら Nd:YAG レーザーの第3高調波(波長: 355 nm、パルス幅: 10nm、出力: 20 mJ/pulse)を照射し、その吸収スペクトルや SEM 画像を測定することによりアブレーション効果について調べた。

〔結果と考察〕ZnTPP のバルク結晶(0.5 mg)を水に入れてレーザーを照射した結果、照射時間の増大とともに ZnTPP の吸光度の増大が観測された。また、生成した微粒子は1週間経過しても安定であることもわかった。その微粒子を基板に移しとり AFM 画像を測定したところ、粒子サイズは直径 20~130nm と分布幅は広いが、ナノ粒子が生成していることが確認された。次に、CuTsPc を methanol 中に入れ同様にレーザー照射を行った。レーザー照射時間の増大とともに CuTsPc の吸光度の増大が観測され



Fig. 1 Molecular structure of ZnTPP

(Fig.2A と 2B) SEM 画像からも明らかなように、生成した粒子のサイズは用いた溶媒の種類に依存することがわかった (Fig.2)。本実験条件下での平均粒子サイズを求めたところ、methanol:26 nm、2-methyl- 2-propanol : 35 nm、THF : 78 nm という結果が得られ、現在粒子サイズの溶媒依存性について考察している。

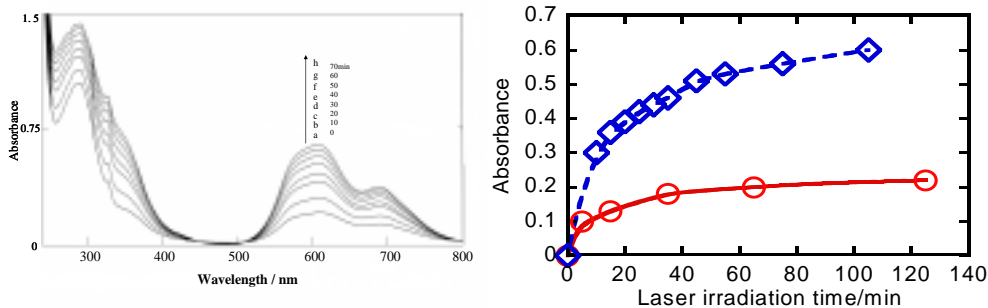


Fig. 2 (A) Laser-irradiation time dependence of absorption spectra and (B) laser-irradiation time dependence of absorbance of CuTsPc particles in methanol.

ZnTPP と poly(L - His)との複合体形成 (ナノコンポジット) を目的として、両者を混合してレーザーアブレーションを行った。その吸光度の照射時間依存性を照射後3時間程で飽和する傾向が観測された。また、吸収スペクトルから ZnTPP の長波長領域に 555, 585, 620nm に ZnTPP と poly(L - His)の相互作用に基づく吸収ピークが観測され、ナノ複合体が形成されたことを示唆する結果が得られた。

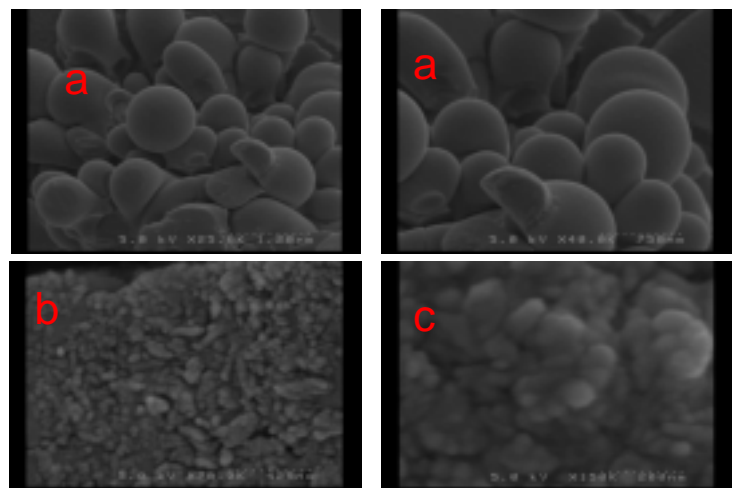


Fig. 3 SEM images of CuPcTs nanoparticles

この複合体の表面蛍光スペクトルを測定したところ、poly(L - His)から ZnTPP への電子移動に基づく蛍光消光が観測された。このことは、ZnTPP と poly(L - His) とが分子間で相互作用していることを示唆している。さらに、セル中に基板を浸潤しレーザーアブレーションにより生成した微粒子を固定化させ、IRAS スペクトルを測定したところ Fig. 4 に示すように振動バンドの相対強度が照射時間の増大に伴い、増大するという現象も観測された。

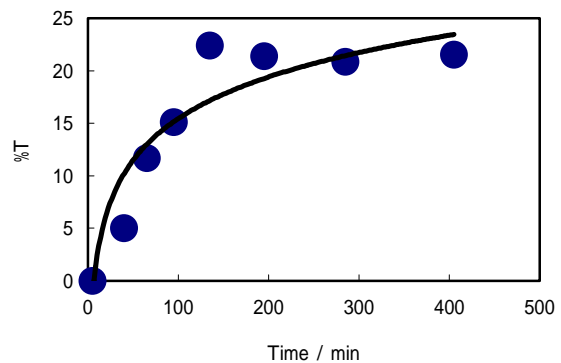


Fig. 4 Laser irradiation time dependence of IRAS band for CuPcTs particles.