固体表面上でのポルフィリン―メチレンブルー系の 分光学的研究

(鹿児島大理) ○蔵脇 淳一 ・ 松浦 靖 ・ 楠元 芳文

【序】 金属並びに石英基板の固体表面上に種々の分子を配向・集積させる方法の一つに、自己組織化法が用いられている。これまで、簡単な累積薄膜技術の開発並びに交互積層薄膜中での電子移動に関する分光研究を行うことを研究目的として、金属や石英基板上に吸着させた表面プローブ分子の配向状態や表面電子移動反応に関する分光学的研究を行ってきた。今回は、新たな交互積層薄膜技術の開発を目指して、カチオン性のメチレンブルーとアニオン性ポルフィリンを用いて静電相互作用により形成した会合体の吸着状態や光化学反応に関する基礎的分光研究を行った。

【実験】 本研究では、表面プローブ分子として Methylene Blue (MB)、消光剤として

$$\begin{bmatrix} (H_3C)_2N & N(CH_3)_2 \end{bmatrix}_{C_1} \\ Methylene Blue & N_3OS & SO_3^{-1} \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & &$$

Tetra phenyl porphine tetra sulfonic acid

特異な光特性をもつ Tetraphenylporphinetetrasulfonic acid (TPPS)を用いた。

Fig.1 Molecular structures of MB and TPPS

基板としては、表面粗さの異なる 4 種類の石英プレート(粗さ二乗平均  $\mathbf{Rz} = 0.95$ , 2.2, 3.8, 5.7  $\mu$  m)そして銀薄膜を用いて、表面吸着種の吸収、蛍光および  $\mathbf{IRAS}$  スペクトルを測定した。

【結果および考察】 石英基板上に吸着させた MBーTPPS 系について MB の表面蛍光スペクトルを測定したところ、Fig. 1 に示すような MB の蛍光消光が観測された。単純な Stern-Volmer プロットにはならず、そのため Williams-Watts モデルによる解析を行った(Fig. 2)。その結果、Rz = 5.7 μ m を有する石英基板上では TPPS により MB の蛍光は約 84%消光されていることがわかった。また MB の蛍光消光割合の粗さ依存性を測定したところ、基板表面の Rz 値が大きいほど消光される割合が大きいことがわかった。しかし、種々の基板上に吸着した MBーTPPS 系の吸収スペクトルを測定した結果、MBーTPPS 会合体の吸着状態は Rz 値の異なる石英基板でそれぞれ異なるという結果が得られた。つまり、Rz 値が小さくなるにつれて MBーTPPS 会合体の形成が促進されるという興味ある結果が得られた。また、石英基板上に吸着した MBーTPPS 系の IRAS スペクトルの測定は信号強度が小さすぎて測定が困難であったため、銀薄膜を用いて化学吸着状態にある表面吸着種の IRAS スペクトルを測定したところ、SO3-に基づく IR バンドが消失したこと等から、MBと TPPS は静電相互作用により会合体を形成し、銀薄膜に吸着しているという結果が得られた。

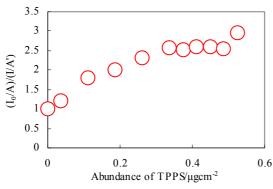


Fig. 1 Fluorescence Quenching of MB by TPPS on Quartz Plate (Rz=5.7 μm)

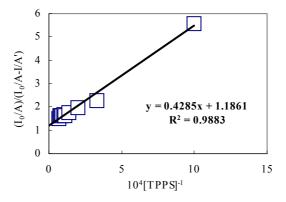


Fig. 2 Williams-Watts Plot Analysis