

3P131

液中レーザーアブレーションによるポルフィリンナノ粒子の生成・固定化の分光研究

(鹿児島大理) 蔵脇 淳一, Myint Thein TUN, 牧 大起, 楠元 芳文

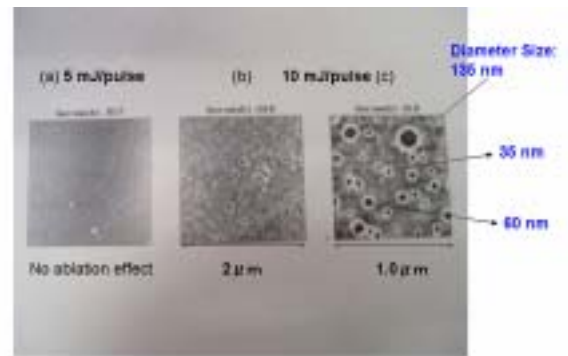
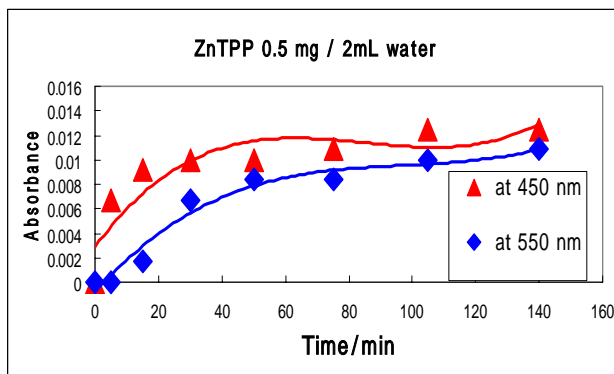
[序] ポルフィリン分子は、光化学、光生物反応等の光に関係した自然科学の広汎な領域にわたって極めて興味深い重要な系であり、バクテリアや植物の光合成反応中心のモデルである分子デバイス等の構成要素として重要である。一方、生体では、生体膜に垂直配向したペプチド分子中の各種官能基が特定の配列・配向構造をとり、個々の官能基が協調的に機能して、高度な情報の受容・伝達・変換や、高効率なエネルギー変換機能を発現している。これまで、高効率な変換効率を有する光電変換素子を開発する目的で、配列・配向を制御したポルフィリン ペプチド複合体の生成や固定化に関する分光研究を行ってきた。また、分子を基板上に固定化する方法としては気-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 ペプチド分子の固定化法について検討した。

[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)をポリペプチド分子としてポリL-ヒスチジン(poly(L-His))を今回用いた。レーザーアブレーションの光源にはNd:YAGレーザー(355nm, 10Hz)を用い、貧溶媒として水を使用した。生成した微粒子(ナノ粒子)をCu基板に固定化させ、反射吸収(Shimadzu MPS-2000)IRASスペクトル(Perkin Elmer Spectrum One-B)を測定してキャラクターゼーションを行った。AFM画像はDigital nanoscope を用いて測定した。



[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(図1)。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画像を測定した結果を図2に示す。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、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図3に示す。照射後3時間程度で飽和

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。この複合体の表面蛍光スペクトルを測定したところ、ZnTPP と poly(L - His)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結果であるといえる。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図 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。レーザーアブレーションにより生成したナノ複合体のキャラクタリゼーションについては当日詳細に報告する。



AFM Images of ZnTPP particles formed by irradiation at the fluence of (a) 5 mJ/pulse and (b), (c) 10 mJ/pulse for 60 min.

図 1 ZnTPP の吸光度のレーザー照射時間依存性

図 2 生成した微粒子の AFM 画像

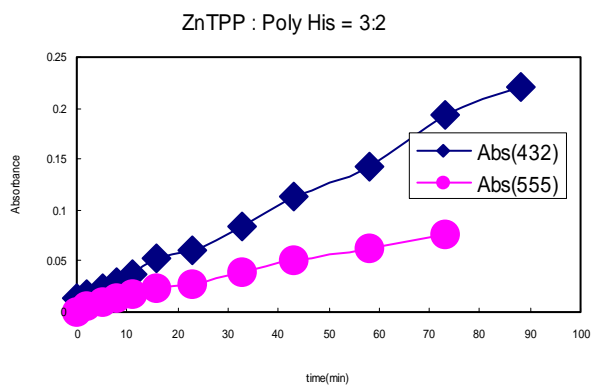


図 3 ZnTPP/poly(L-His)系の吸光度のレーザー照射時間依存性

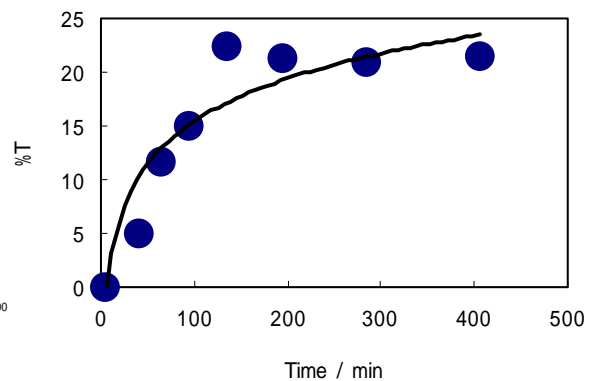


図 4 ZnTPP/poly(L-His)系の IRAS 強度の照射時間依存性