

4 D17

単一分子感度ラマン分光における ハロゲン化物イオンの役割

(¹産総研-界面ナノ・²浜ホト株) ○二又 政之¹・丸山 芳弘²

[序]

ナノからサブミクロンの粗さを持つ金属表面に吸着した化学種のラマン散乱が 10^4 - 10^6 倍増強されるという表面増強ラマン散乱 (SERS [1,2]) が、再び関心を集めている。従来の統計平均された値とは異なり、最近のプロブ顕微鏡や高感度光検出器の進歩により、最適金属ナノ構造だけからの信号を検出することで、単一分子検出が可能な 10^{10} - 10^{14} もの巨大な増強度が得られるようになったためである。SERS における増強は、金属の局在表面プラズモン (LSP) を利用する電磁気学的 (EM) メカニズムと、吸着種と金属表面の間の電子移動相互作用による化学的 (CE) メカニズムによると考えられている。しかし、そのメカニズムの詳細は、局所環境下における 1 分子レベルの電子状態、光学的性質とナノスケールの形状を直接解析する方法がないため十分明らかになっていない。我々は、単一分子感度ラマン分光の確立を目指して、金属ナノ構造の最適化による LSP の効率的な利用法 [3] とともに、CE メカニズム [4,5] について検討している。後者に関して、ピリジンやローダミン (R6G) の SERS 活性化におけるハロゲン化物 (X^-) イオンの重要性が指摘されてきたが [6,7]、微視的なメカニズムは不明瞭であった。そこで、この点について AFM、弾性散乱、SERS 及び XPS 測定により検討した。

[実験方法]

銀ナノ粒子は、硝酸銀をクエン酸で還元する Lee-Meisel 法により窒素雰囲気下で調製した。得られたほぼ球形の均一なサイズ (直径 32nm) を持ち、溶液中で長期間安定なナノ粒子を APTMS で Si またはガラス基板に固定した。溶液セル (体積 100 μ l) に試料基板を固定し、ハロゲン化物イオン等の注入によるスペクトル変化を測定した。

[結果と考察]

①調製された Ag ナノ粒子表面は、クエン酸やその分解物であるアモルファスカーボン (a-carbon) に化学吸着されていることが SERS 測定により確かめられた。②R6G は、その表面に物理吸着し、水溶液への浸漬で容易に脱離する。③ Cl^- 、 Br^- または SCN^- イオン添加により、ナノ粒子表面のクエン酸や a-carbon などの吸着種は、ほぼ完全に置換される。④R6G が物理吸着したナノ粒子系に NaCl など上記アニオンを含む水溶液を注入すると、R6G は一旦脱離し、アニオンが化学吸着した後、その近傍に再吸着する。これらのアニオンにより R6G の SERS は $>10^2$ 倍付加的に増強された。⑤このとき、R6G の発光スペクトルは、物理吸着したときの 550nm のピークから、615-620nm に大きくシフトした。同時に、金属電子の非弾性散乱によると考えられる 3000cm^{-1} のバンド

が観測された。⑥弾性散乱スペクトルにおいて、基板上の Ag ナノ粒子の被覆率が十分高いとき、650-700nm を中心とするカップルした LSP による幅広いピークが観測された。興味深いことに、このピークは、ハロゲン化物イオンの添加により 500-600nm に約 100nm も短波長シフトした。このような現象は、Ag ナノ粒子の被覆率によらず SERS 活性化を起こすアニオンの添加で常に観測された[8]。⑦Mie 散乱理論や FDTD 法による LSP 吸収及び散乱スペクトルや局所電場の計算結果に基づいて、こうしたスペクトル変化は、表面残留物の置換によるのではなく、基板上に固定された Ag ナノ粒子がわずかに溶解するために、粒子間隔が1nm から約 2nm に少しだけ増大することによるものと考えられる[9]。このとき、粒子間隔はまだ十分小さく LSP カップリングによる巨大電場を junction に与える。同時に、表面に一部残留する AgX_2^- の負電荷が R6G カチオンを一特に少し間隔の広がった junction に一静電的に吸引しやすくなるものと考えられる。⑧さらに、このハロゲン化物イオン添加による Ag ナノ粒子のわずかな溶解は、自然酸化膜 (Ag_2O) との錯イオン (AgX_2^-) 形成によることが、モデル実験で確かめられた。すなわち、径 1 μm 程度の銀バルク粒子を NaCl 溶液へ浸漬したとき、銀自然酸化膜が Cl^- イオンとの錯イオン形成により溶解し、 AgCl_2^- の 220nm の吸収が観測された。⑨一方、こうして活性化された R6G の SERS は、チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) や CN^- イオンの添加により非可逆的にクエンチされることが判明した。これらのアニオンは、きわめて強く(排他的に)吸着し、さらに Ag ナノ粒子を部分的に溶解させるために、R6G が表面に吸着できなくなるためであることが、SERS、弾性散乱、XPS 測定により明らかになった。⑩硫酸イオンは、R6G の SERS 活性に影響を与えない。このとき弾性散乱スペクトルは添加の前後で変化しない。これらのアニオンの特性の違いは、Ag への吸着特性、特に AgX_2^- などの錯イオンの安定性 (錯イオン形成定数 β_2 : Cl^- , Br^- , SCN^- では 5-8, CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ では 13-20, SO_4^{2-} では <1) と、その溶解性によりほぼ説明することができる。以上のように、Ag ナノ粒子表面に物理吸着した R6G のアニオン添加による SERS 活性化及び失活のメカニズムが明らかになった。

[参考文献]

- (1) A. Otto et al., J. Phys.: Condens. Matter **4** (1992) 1143.
- (2) M. Kerker, Surface Enhanced Raman Scattering (1990) SPIE, Vol. MS10.
- (3) M. Futamata, Y. Maruyama, in "Nanoplasmonics" (Ed.) S. Kawata, H. Masuhara (Elsevier, 2006) 101.
- (4) A. Otto, M. Futamata, in "Surface Enhanced Raman Scattering" (Ed.) K. Kneipp et al. (Springer, 2006) 147.
- (5) M. Futamata, Y. Maruyama, Anal. Bioanal. Chem. **388** (2007) 89.
- (6) P. Hildebrandt, M. Stockburger, J. Phys. Chem. **88** (1984) 5935.
- (7) W. Doering, S. Nie, J. Phys. Chem. **B106**, 2002, 311.
- (8) Y. Maruyama, M. Futamata, submitted.
- (9) M. Futamata, Y. Maruyama, submitted.