

2D12

表面増強ラマン散乱分光法によるチアシアニン J 会合体と単量体の測定

(関学理工¹, 産総研四国²)

北濱 康孝¹、田中 勇平¹、伊藤 民武²、石川 満²、尾崎 幸洋¹

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法は、銀ナノ粒子凝集体に吸着した単一分子からのラマン散乱も測定できる極めて高感度な分光法であり、そのラマン散乱断面積は通常の場合に比べ $10^{11} \sim 10^{14}$ 倍に増加する。したがって、SERS分光法を用いることで、低濃度溶液中における分子の構造、会合などに関する研究が可能である。イオン性有機色素分子であるチアシアニンは、NaClを含む高濃度溶液中で自己組織的に凝集してJ会合体を生成することが知られている[1]。J会合体は写真フィルム中のハロゲン化銀微結晶に吸着させて増感色素として用いられる他、偏光・非線形光学材料としての研究も行われている。J会合体が示すレッドシフトした先鋭な吸収帯は、その内部分子構造に起因するとされており、J会合体の詳細な構造や生成過程の研究は光学材料としての応用面からも重要である。そこで今回、このチアシアニン水溶液からのSERSスペクトルの濃度依存性を観測し、チアシアニンの会合状態とSERSスペクトルとの関係を検討した。

【実験】チアシアニン(NK-3989)水溶液、20 mM NaCl 水溶液、銀ナノコロイド分散液を体積比 1:1:2 で混合し、銀ナノ微粒子凝集体の生成と色素分子の吸着を行った。この試料をスライドガラスにスピンコートした後、1M NaCl 水溶液で銀ナノ微粒子凝集体を基盤に定着させて、スライドガラスで挟み、458 nm のレーザー光を照射し、単一銀ナノ微粒子凝集体からの SERS を測定した。チアシアニン水溶液の濃度を変えて測定することで、SERS スペクトルの濃度依存性を調べた。また、J 会合体を作らないチアシアニン分子(NK-2703)や、電荷の異なるチアシアニン分子(NK-88)からの SERS スペクトルも測定した。

【結果と考察】図 1 左にチアシアニン NK-3989 の SERS スペクトルを示す。0.5 μ M 溶液中ではチアシアニン J 会合体のラマンスペクトル(図 1 (a))と同じピーク位置の SERS スペクトルが得られるが(図 1 (b)) 0.5 nM 溶液中では時間変化する未知の SERS スペクトルが得られた(図 1 (c))。チアシアニン NK-3989 は高濃度溶液中では J 会合体、低濃度ではモノマー・ダイマーとして存在するようになる。背景発光が 0.5 μ M 溶液からの SERS に付随し、0.5nM 溶液からの SERS に付随しないのは、458nm の励起光による J 会合体からの蛍光の有無によると考えられる。したがって、0.5 μ M 溶液からの SERS は J 会合体に、0.5nM 溶液からの時間変化する未知の SERS はモノマーあるいはダイマーに由来すると予測される。

J 会合体を作らないアニオン性チアシアニン色素分子(NK-2703)の SERS も測定した

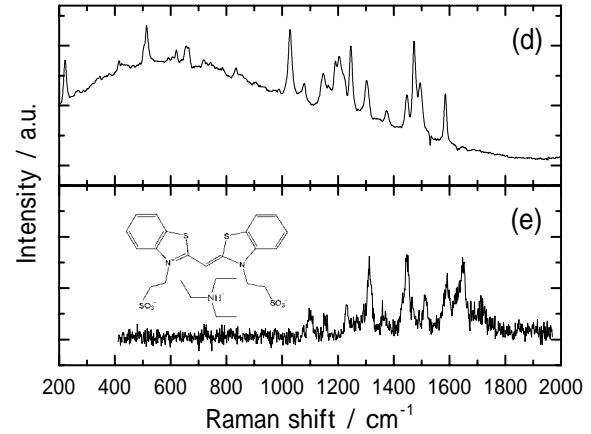
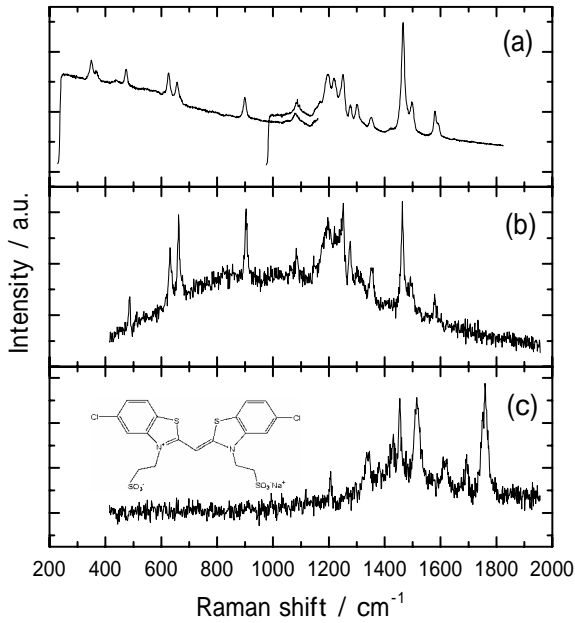


図 1 (a)NK-3989 J 会合体のラマンスペクトル (514nm 励起)、(b)0.5 μ M NK-3989 溶液からの SERS スペクトル、(c) 0.5nM NK-3989 溶液からの SERS スペクトル。(d)NK-2703 粉末のラマンスペクトル (785nm 励起)、(e)0.5 μ M NK-2703 溶液からの SERS スペクトル。

ところ、高濃度(0.5 μ M)溶液からにも関わらず、時間変化する未知の SERS スペクトルのみが観測された(図 1 (e))。これも上述の予測を支持している。

モノマーあるいはダイマー由来の SERS スペクトルが時間変化している理由を探るために、J 会合体を作らないカチオン性チアシアニン色素分子(NK-88)の SERS スペクトルを観測した。高濃度(0.5 μ M)溶液から、NK-88 粉末のラマンスペクトル(図 2 (a))と同じピーク位置の SERS スペクトル(図 2 (b))、時間変化する未知の SERS スペクトル(図 2 (c))の双方が得られた。

J 会合体生成能や電荷の異なる NK-3989, 2703, 88 の SERS スペクトルの比較から、安定なスペクトルは主に J 会合体の生成と関連し、時間変化する未知のスペクトルは主にアニオン性チアシアニン分子と銀表面との静電反発により起きていると結論した。

【参考文献】

[1] H. Yao, S. Kitamura, K. Kimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4560.

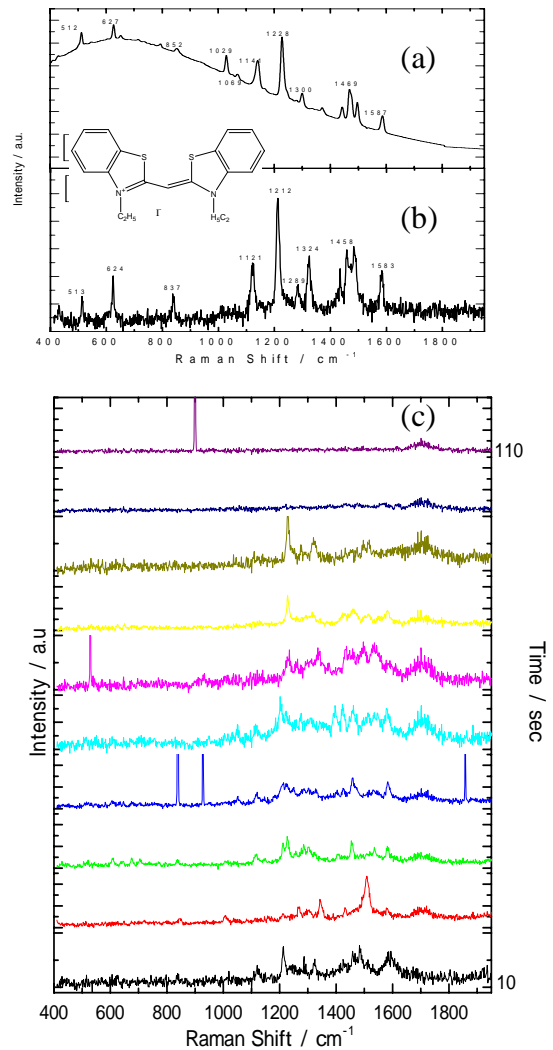


図 2 (a)NK-88 粉末のラマンスペクトル (785nm 励起)、(b)(c)0.5 μ M NK-88 溶液からの SERS スペクトル。