

1P078

チアカルボシアニン分子会合体の時間分解表面増強ラマン散乱
(関学・理工¹, 産総研・四国²)

○北濱康孝^{1,2}、小川明莉¹、田中勇平¹、伊藤民武²、尾崎幸洋¹

【序】表面増強ラマン散乱 (SERS) 分光法は、極微量の分子の構造、配列、会合などに関する研究を可能とする超高感度分析手法である。銀ナノ微粒子凝集体の表面に吸着した分子のラマン散乱断面積は、通常の場合に比べ $10^8 \sim 10^{10}$ 倍に増加し、単一分子レベルからのラマン散乱も測定可能である。これは、入射光によって銀ナノ微粒子の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が誘起され、吸着した分子と電磁相互作用を起こすためである。銀ナノ微粒子凝集体では、単独ナノ微粒子と比べて長波長側に LSPR が現れると共に、長波長側と短波長側に長軸方向と短軸方向由来の LSPR バンドが分裂して偏光依存性が現れる。SERS は、より強い増強光電場が発生する微粒子接点を持つ凝集体長軸から放出されていることが示されている [1]。

チアカルボシアニン系色素分子は、単量体ではほぼ同じような光学特性を示すが、電解質を加えて自己組織的に会合させると、置換基などの違いにより、それぞれ分子が階段状あるいは梯子状に整列した J あるいは H 会合体を作る [2]。これらはそれぞれ、長軸あるいは短軸に偏光した吸収帯が単量体と比べて長波長側あるいは短波長側に出現するという、銀ナノ微粒子凝集体と似た振る舞いを示す。本実験では、よく似た光学特性を示すこれらの系の電磁相互作用を調べるべく、チアカルボシアニンの J, H 会合体の SERS スペクトルを測定し、その会合状態依存性を調べた。

【実験】J, H 会合体を作る置換基がわずかに異なるだけの二種類のチアカルボシアニン (図 1 挿入図参照) $10 \mu\text{M}$ とポリアクリル酸 $20 \mu\text{M}$ を体積比 1 : 1 で混合し、それぞれの会合状態の水溶液を用意した。これを、銀ナノコロイドと 50mM NaCl を体積比 9 : 1 で混合して 1 時間静置したものと体積比 1 : 1 で混合し、銀ナノ微粒子凝集体への色素分子会合体の吸着を行った。この混合溶液をスライドグラスにスピコートした後に 1 M NaCl 溶液を滴下することで、個々の LSPR により様々な色を示す単一銀ナノ微粒子凝集体を固定して、試料の蒸発を防ぐためにスライドグラスで挟み、 568nm のレーザー光を照射し SERS スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に示すように、チアカルボシアニンの J, H 会合体の SERS スペクトルを比較したところ、それぞれ対応する粉末の通常ラマンスペクトルの形状と近いものが得られた上に、会合状態によるピーク位置の変化は見られなかった。

しかし、J, H 会合体の時間分解 SERS スペクトルを測定した結果、J 会合体の SERS スペクトルは、H 会合体の SERS スペクトルに比べて、長時間経過した後でもピークが

保持されていることがわかった。このことから、吸着している色素分子の銀表面に対する配列が異なることで、それぞれの会合体での銀表面への吸着に差があるのではないかと考えられる。すなわち、階段状のJ会合体は分子平面全体が銀表面に吸着しているのに対して、梯子状のH会合体では分子の縁のみが銀表面に吸着していて不安定なのではないかと思われる。

J会合体のSERSピークの寿命が約120秒なのに対して、H会合体のSERSピークの寿命は何種類かあるように見える(図2参照)。H会合体が吸着した単一銀ナノ微粒子からのSERSは、ほとんどの場合、約40秒の寿命であったが、中には約110秒あるいは10秒足らずの寿命のものも存在した。これは、H会合体の内部分子配列や銀表面に対する配向の違いによるものと考えられる。

すなわち、寿命がJ会合体の場合と同じぐらい長いものは、階段状の内部分子配列で分子平面全体が銀表面に安定に吸着していると思われる。アニオン性チアカルボシアニンがH会合体とJ会合体の双方を生成するので[2]、この考えは妥当なものと言えよう。一方、寿命が短いものは、H会合体が銀表面に対して垂直に配向し吸着が不安定であると思われる。

【参考文献】

- [1] T. Itoh, V. Biju, M. Ishikawa, Y. Kikkawa, K. Hashimoto, A. Ikehata, Y. Ozaki, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 134708.
 [2] H. Yao, T. Isohashi, K. Kimura, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 7176.

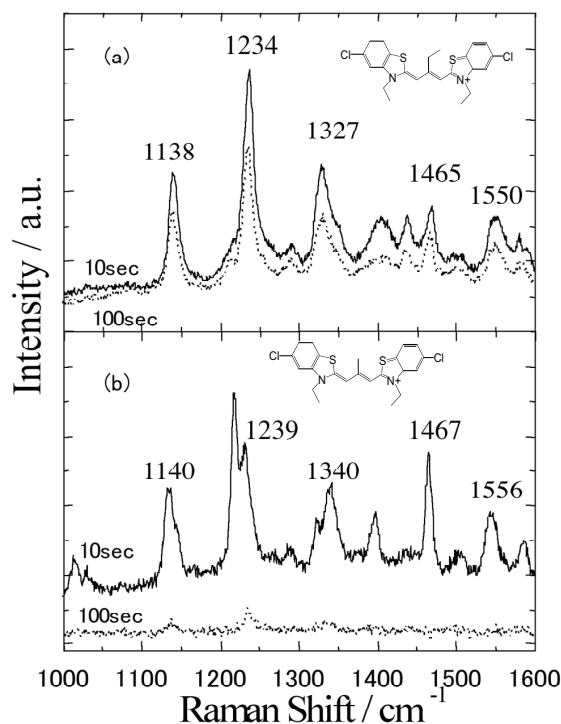


図1 単一銀ナノ微粒子凝集体に吸着した(a)チアカルボシアニンJ会合体のSERSスペクトルと(b)チアカルボシアニンH会合体のSERSスペクトル(568nm励起)。露光時間は10秒。

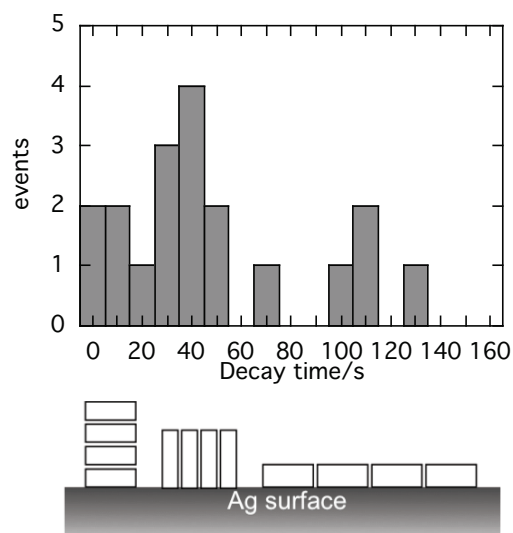


図2 単一銀ナノ微粒子凝集体に吸着したチアカルボシアニンH会合体のSERSピーク(1235cm⁻¹)の寿命と、それに対応した配向・内部分子配列。