

液中銀ナノ粒子のアニオン及びカチオンによる 安定化と SERS 活性

(埼玉大・理)○二又 政之, ユ エイエイ, 國分 健志, 築取 友美

[序] ナノメートルからサブミクロンの粗さやサイズを持つ金属表面に吸着した化学種のラマン散乱強度が増大する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、最適金属ナノ構造を効率的に形成し、その構造だけからの信号を検出することで、単一分子感度に相当する 10^{10} - 10^{14} もの巨大な SERS 増強度が得られるようになったためである。SERS 増強は、光励起された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[1,2]。しかし、その詳細は、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ことから、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。CE メカニズムに関して、溶液中での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。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。さらに、ハロゲン化物など SERS 活性化するアニオンで表面残留物が置換された銀ナノ粒子が、カチオン色素添加により、溶液中で静電的に近接安定化されることを見出したので報告する。

[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。得られたほぼ均一なサイズ(直径 32nm)を持った球状粒子は、溶液中で孤立状態にあり、数ヶ月間安定に保持できる。ここでは、①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。②また、水溶液中に分散した銀ナノ粒子に、SERS 活性化アニオン(Cl^- , Br^- , SCN^-)及び不活性化アニオン($S_2O_3^{2-}$, CN^-)と R6G, MG, CV などのカチオン性色素を添加し、近接銀ナノ粒子の安定化に及ぼす静電的な効果を検討した。

[結果と考察] ①調製された Ag ナノ粒子表面にはクエン酸やアモルファスカーボン(a-carbon), Ag_2O が化学吸着していることが SERS, XPS 測定により確かめられた。② Cl^- , Br^- または SCN^- イオン添加により、表面残留物はほぼ完全に置換され、一部錯イオン形成により Ag 表面は負電荷を帯びる。③R6G が物理吸着したナノ粒子に NaCl 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。これにより R6G の SERS-EM メカニズムが活性化されるとともに、CE メカニズムにより $>10^2$ 倍付加的に増強された。④これに対応して、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、電子的相互作用により 615-620nm に大きくシフトした。⑤弾性散乱スペクトルで 650-700nm に観測されるカップルした LSP による幅広いピークは、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 [8]。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

の LSP スペクトル変化は、基板上に固定された Ag ナノ粒子がアニオン添加により、わずかに溶解するために粒子間隔が1nm から約 2nm に増大することによるものと考えられる[9]。このとき、粒子間隔は十分小さく LSP カップリングによる巨大電場 (SERS 増強度として約 10^{10} 倍) をナノギャップに与える。同時に、表面に残留した 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ナノギャップに一静電的に吸引しやすくなるものと考えられる。⑥一方、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、排他的に吸着し、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。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、その溶解性により説明できる。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。

さらに上記⑤に関して、Ag ナノ粒子表面の AgX_2 錯イオンにより R6G カチオンが静電的に吸着されることで近接 Ag ナノ粒子が安定化され、ナノギャップでの SERS 活性化が生じることが、溶液測定で確かめられた[9]。⑦Ag ナノ粒子分散水溶液は、孤立状態に対応して 400nm 付近にのみ LSP extinction ピークを与える。NaCl を添加したところ、 $>40\text{mM}$ では凝集 (塩析) が起こり、400nm ピーク強度の大きな低下と、600nm 以上の長波長側にいくつかのブロードなバンドが表われる。一方、10mM NaCl 水溶液中では孤立粒子として存在することが、400nm の LSP ピークから確かめられた。この溶液に R6G ($4 \times 10^{-8}\text{M}$) を添加したところ、400nm 付近のピーク強度は変化せず、600-700nm 付近に付加的なピークが現れた。これは、高濃度の NaCl 溶液とは異なり、多くの Ag ナノ粒子が凝集したことによるのではなく、ごく少数の負に帯電した銀ナノ粒子が、R6G カチオンにより静電的に近接し、安定化したものと考えられる。この状態は 24 時間以上にわたり、安定に存在する。この近接粒子の出現に対応して、R6G の SERS 活性化が生じるとともに、R6G の発光スペクトルの長波長シフトが観測された。近接ナノ粒子の生成に伴う SERS 活性化と銀表面と R6G 分子間の電子的相互作用の増大が溶液測定で、初めて直接確かめられた。また、R6G 濃度を $>10^{-7}\text{M}$ にすると、近接粒子数の増加とともに、凝集が起こる。⑨近接安定化した Ag ナノ粒子系に、SERS 失活イオンを添加すると、排他的吸着のために R6G⁺ 及び Cl^- イオンが脱離し (600-700 nm の LSP ピークが消失し)、元の孤立粒子の 400nm の LSP ピークのみが観測された。⑩関連した CV や MG では、同等の色素濃度では近接粒子の安定化による LSP ピークは観測されないことから、正電荷だけでなく、分子構造が近接ナノ粒子の安定化及び SERS 活性化に寄与していることが明らかになった。

[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) M. Futamata, Y. Maruyama, *Appl. Phys. B* **93** (2008) 117-130. (9) M. Futamata et al. submitted.