

【序】 構造制御や観察のためのナノテクノロジーの進展により, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)が再び注目されている。我々は, 金属ナノ構造の局在プラズモンの利用とともに, 吸着分子と金属表面の電子的相互作用にも注目し, 単一分子感度ラマン分光の確立を目指して検討を続けている。本発表では, 溶液中で孤立分散した金ナノ粒子(AuNP)及び銀ナノ粒子(AgNP)を, 分析目的分子を用いて近接安定化する手法に関して, ナノ粒子 1 個への吸着分子数やナノギャップでの SERS 増強度に加えて, 吸着分子の配向性や金属表面との相互作用について報告する。

【実験方法】 AgNP, AuNP はともに, 硝酸銀及び塩化金酸をクエン酸で還元する方法で調製した [1-3]。SEM 観察により, これらの粒子は直径が 35-40 nm (AgNP)及び 20 nm (AuNP)の球状粒子であることを確かめた。AgNP, AuNP 分散水溶液に NaCl を添加した後(あるいは添加しないで), カチオン性ローダミン 6G<sup>+</sup> (R6G<sup>+</sup>)やローダミン 123<sup>+</sup> (R123<sup>+</sup>), あるいはアルカリ溶液中(1 mM NaOH)でアミノ基を脱プロトン化し中性化した R6G<sup>0</sup> や R123<sup>0</sup> 分子を 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup> M になるように加えた。金属ナノ粒子分散液への色素分子添加前後の extinction や SERS スペクトルを測定した。遠心分離機を併用し, 色素分子の AuNP への吸着前後の extinction ピーク強度変化から, 1 個の AuNP に吸着した分子数を見積もった。さらに, 色素の吸着配向を議論するために, 中性化とともに色素のアミノ基の重水素置換による SERS スペクトル変化を測定し, Gaussian 03w を用いて振動解析した。

【結果と考察】(1) 近接安定化とナノギャップの巨大電場増強を利用した SERS の高感度化: 溶液中に分散した AuNP 及び AgNP を, 目的分子との静電的相互作用および化学的相互作用を用いて, ごく少数近接安定化することに成功した[1-3]。この「近接安定化」は, DLVO 理論で予想されるような高濃度の塩(≥ 50 mM)を添加した時に, 金属ナノ粒子が沈殿し, しばしば相互に融合しデンドライト状に成長する「凝析」とは本質的に異なる。「近接安定化」は, 塩を加えない場合にも目的分子と金属ナノ粒子との相互作用を利用して形成することができる (AuNP)。また, NaCl などの塩を加える場合もクエン酸や a-carbon などの表面残留物を置換するために, ごく少量(数 mM)加えるのみで, 色素分子が金属ナノ粒子をつなぐ形で近接状態が形成される(AuNP 及び AgNP)。このとき, ナノメータサイズのギャップを介して近接する極少数の金属ナノ粒子は, 溶液中に浮遊している。ナノ粒子の近接は, extinction spectra 測定で理論計算の予測通り, 孤立粒子のプラズモンピーク(AgNP で 400 nm, AuNP で 520 nm)に加えて, 600-800 nm の長波長領域に孤立粒子のプラズモンがカップルしたことによる付加的なピークが出現することで確かめられた。凝析では, 可視部全体広がった特徴のないバックグラウンド的な extinction が得られることと対照的である。さらに, 近接した金属ナノ粒子間ナノギャップ(ギャップサイズ 1 nm)の局所電場を FDTD (Finite Difference Time Domain)計算により求めたところ, 実験に用いたラマン励起波長(AgNP 480 nm, AuNP 632.8 nm)で, 入射光電場強度の 1×10<sup>5</sup> 倍(AgNP)及び 2×10<sup>4</sup> 倍(AuNP)の増強が得られた。

これまでに, AgNP については表面残留物を置換するために添加する塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)の負電荷のために, カチオン性色素が選択的に吸着することを報告した[1,2]。これに対して, AuNP は表面残留物が少なく, かつ Cl<sup>-</sup>との相互作用も小さいために, 表面負電荷が AgNP よりもずっと少ない。そのため, カチオン性 R6G<sup>+</sup>, R123<sup>+</sup>だけでなく, アルカリ溶液中でアミノ基からプロトン脱離させ

中性化した R6G<sup>0</sup>, R123<sup>0</sup> 分子も, Au 表面に吸着し近接安定化することを見いだした[3,4]。

(2) ナノギャップに吸着した色素分子の SERS 増強度: まず, AuNP に吸着した色素の SERS 強度と, 色素のみを含む溶液のラマン強度の比較から見かけの増強度を得た。この値を, ①試料溶液中の AuNP 濃度, ②近接状態形成効率, ③吸着分子数, ④AuNP 表面のうちナノギャップ(直径約 5 nm)に存在する色素分子数, ⑤入射レーザー光の偏光方向と近接ナノ粒子間軸の角度の平均等を考慮し補正した。その結果, ナノギャップに存在する R123<sup>+</sup> (R123<sup>0</sup>)及び R6G<sup>+</sup>の SERS 増強度として, それぞれ  $4.6 \times 10^7$  ( $1.8 \times 10^8$ ) [3]及び  $1.0 \times 10^8$  [4]の値を得た。これらの値は, 先に示した FDTD 法による電場増強から見積もった SERS 増強度  $3.8 \times 10^8$  とほぼ一致した。また, 用いた色素はいずれも Langmuir 型吸着特性を示し, 1 個の AuNP への飽和吸着分子数は, 1000 個 (R123<sup>+</sup>), 700 個 (R6G<sup>+</sup>)であった [4]。これらの値は, flat 配向で単分子層吸着した時の値 970 個と対応している。

(3) 吸着状態: NaCl 置換した AgNP や AuNP 表面は負電荷を帯びており, カチオン性 R6G<sup>+</sup>や R123<sup>+</sup>分子とは静電的な相互作用で吸着する。このとき正電荷は, 色素分子内の 2 つのアミノ基に均等に分布している。静電的安定化を得るために, より多くのカチオン色素が AuNP 間軸に平行に配向するものと考えられる。それに対して, 中性化した R123<sup>0</sup> 分子や R6G<sup>0</sup> 分子は, 静電的相互作用を利用できない。これらの分子では, アミノ基の窒素の孤立電子対で AuNP 表面に配位結合することで近接状態を形成する。このことは, 中性分子を用いたときのみ  $202 \text{ cm}^{-1}$  に, Au-N 伸縮振動バンドが観測されることで確かめられた。また, AuNP をカチオン性色素で近接させた時, カップルした LSP の extinction ピーク波長が数時間にわたり次第に長波長シフトするのに対して, 中性分子で近接させたときは, ピーク波長が時間に依らずほぼ一定であった。この違いは, 静電的相互作用の長距離性と配位結合のような化学的相互作用の近距離性の違いにより合理的に説明される。さらに, R123<sup>+</sup>と R6G<sup>+</sup>分子のアミノ基の構造の違いが吸着性に影響を与えることを SERS 測定により見出した。2 つの-NH<sub>2</sub> 基を有する R123<sup>+</sup>は, NaCl 添加しない AuNP に静電的相互作用とともに配位結合でも吸着するのに対して, 2 つの-N(H)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を有する R6G<sup>+</sup>は静電的相互作用のみで吸着する。アミノ基の配位結合形成が, R6G<sup>+</sup>では立体障害のために抑制されるためである。

1 個の中性色素分子が二つの AuNP に配位するためには, 物理的にキサンテン環長軸が粒子間軸に対し傾いた配向で, 分子面の異なる側から吸着する必要がある。すなわち, カチオン性色素と中性色素では近接 AuNP 粒子間軸—巨大な増強電場を与える方向—に対して異なる配向をしていると考えられる。この点を確かめるために, アミノ基を重水素置換した R6G<sup>+</sup>分子を用いて SERS スペクトル変化を測定したところ,  $1507 \rightarrow 1498$ ,  $1305 \rightarrow 1281$ ,  $655 \rightarrow 660$ ,  $359 \rightarrow 353$ ,  $308 \rightarrow 301 \text{ cm}^{-1}$  のように有為のシフトを示した。これらは, カチオン性色素を中性化した時に, 明確なシフトを示すピーク( $1507 \rightarrow 1537$ ,  $1305 \rightarrow 1310$ ,  $359 \rightarrow 351 \text{ cm}^{-1}$ )とよく対応した。これらのアミノ基のバンドの変化に加えて, 中性化 R6G<sup>0</sup> 分子で  $1597$ ,  $1478$ ,  $1442$ ,  $1401$ ,  $1222$ ,  $378 \text{ cm}^{-1}$  に新しいピークが観測された[4]。これらは分子の配向性の変化により大きな増強度を得て観測可能になったものであろう。観測された波数領域を合わせて考えて, キサンテン環に垂直に配向をしているフェニル基のバンドと推測される。より詳しい Gaussian による振動解析の結果について, 当日発表する予定である。

【参考文献】 (1) M. Futamata, Y. Yu, T. Yanatori, T. Kokubun, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7502-7508.

(2) M. Futamata, Y. Yu, T. Yajima, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5271-5279.

(3) T. Yajima, Y. Yu, M. Futamata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12454-12462.

(4) M. Futamata, T. Yajima, Y. Yu, in preparation.