

4P074 色素吸着を用いた金ナノ粒子の近接安定化と SERS 活性

(埼玉大 院理工) ○谷島 徹, Yu Yingying, 二又 政之

【序論】我々は、単一分子感度ラマン分光の確立を目指して、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSP)の効率的な利用法とともに、化学的増強(CE)メカニズムについて検討している。これまでに、金ナノ粒子(AuNP)にごく微量のカチオン性ローダミン 123 ($R123^+$)分子および中性化した $R123^0$ 分子を添加し、近接安定化し巨大 SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)信号を得ることに成功した。このとき、カチオン性 $R123^+$ 分子は静電的な相互作用により、また中性 $R123^0$ 色素はアミノ基の孤立電子対を介した配位結合により吸着していることを実験的に明らかにした¹。ここでは、 $R123^+$ と同じくキサンテン系色素であるローダミン $6G^+$ ($R6G^+$)について、カチオン及び中性化したときの AuNP への吸着状態について検討した。これらのナノギャップに吸着した $R123^+$ 及び $R6G^+$ 分子の SERS 増強度とともに、Langmuir 型吸着等温線について報告する。

【実験】AuNP の形成は、クエン酸還元法より行った²。カチオン性 $R6G^+$ 及び中性化した $R6G^0$ 分子を用いて、以下の3つの試料溶液について Extinction 及び SERS スペクトルの測定を行った。

- ① as-prepared AuNP 分散水溶液に、カチオン性 $R6G^+$ ($R6G^+$, $10^{-7}\sim 10^{-6}$ M) を加えた試料
- ② as-prepared AuNP 分散水溶液に、中性 $R6G^0$ 分子($10^{-7}\sim 10^{-6}$ M) を加えた試料
- ③ NaCl 添加(8 mM)した AuNP 分散液にカチオン性 $R6G^+$ ($10^{-7}\sim 10^{-6}$ M)を加えた試料

また、これらの試料溶液中の色素濃度と AuNP1 個当りの吸着分子数の関係を測定した。吸着分子数は、遠心分離を併用して、吸着の前後の Extinction ピーク強度の変化から見積もった。

【結果と考察】

(1) カチオン性 $R6G^+$ 、中性 $R6G^0$ 分子の吸着状態:上記の①-③の試料溶液について、いずれも長波長側 700 nm - 800 nm に、付加的な LSP ピークが観測され、AuNP が近接安定化することが確かめられた。そこで、これらの AuNP 系試料溶液のラマンスペクトルを測定したところ、①-③いずれの場合も大きな SERS 活性が得られた。すでに報告したカチオン性 $R123^+$ では①-③すべての SERS スペクトルが異なっていたのに対し²、今回測定したカチオン性 $R6G^+$ では、①と③の SERS スペクトルが一致していた。③の NaCl によって AuNP が負電荷を帯びている場合、カチオン性 $R6G^+$ が Au と静電的な相互作用で近接し、安定化していると考えられる。①と③の SERS スペクトルが一致したことから、カチオン性 $R6G^+$ ではカチオン性 $R123^+$ とは異なり¹、①の as-prepared AuNP とカチオン性 $R6G^+$ は、静電的な相互作用のみで AuNP に吸着していることが明らかとなった。これは、 $R123^+$ のアミノ基が $-NH_2$ であるのに対して、 $R6G^+$ では $-N(H)C_2H_5$ であるために、後者のエチル基の立体障害によって窒素の孤立電子対による配位結合が起こりにくくなったためと推測される。②の AuNP +中性 $R6G^0$ 分子は、中性 $R123^0$ 分子と同様に配位結合によって近接安定化していることが、カチオンと中性分子の SERS スペクトルの違いから確かめられた。

(2) ナノギャップに吸着した $R123^+$ と $R6G^+$ の SERS 増強度:顕微ラマン分光計で得られる測定体積中の吸着分子 1 個当りの SERS 信号強度を、同じ光学配置で測定した色素溶液中の 1 分子当りのラマン信号強度で割ることで増強度を見積もった¹。詳細は省略するが、全吸着分子のうちのナノギャップに存在する分子数や、溶液中に浮遊し配向を変える近接 AuNP のナノギャップの電磁場増強度を入射偏光に対して平均化し、ナノ粒子密度、AuNP1 個あたりの吸着分子数を実験的に

求め、より正確な増強度を得た。得られた値は、カチオン性及び中性化した R123⁰, R6G⁰ 分子ではほぼ同じであった。例えば、R123⁺では約 2×10^8 , カチオン性 R6G⁺では約 1×10^9 , 中性 R123⁰ 分子では約 8×10^8 となった。これらの値は、1 nm のナノギャップを有する近接 AuNP に対して FDTD 計算より見積られた SERS 増強度 3.84×10^8 とよく対応している。以上のように AuNP がカチオン性及び中性化したキサンテン系色素分子より近接安定化し、カップルした LSP により単一分子感度に相当する巨大な SERS 活性を与えることが明らかになった。

(3) 吸着等温線：図 1 に示すように、カチオン性 R6G⁺及び R123⁺の試料溶液中の濃度と AuNP1 個当りに吸着した分子数の関係は、Langmuir 型吸着等温線で表されることが確かめられた。このとき、カチオン性 R6G⁺及び R123⁺は単分子層吸着をしていて、吸着種同士の相互作用は無視できると考えられる。直径 20 nm の金ナノ粒子 1 個当りの飽和吸着分子数は、カチオン性 R6G⁺は約 700 個、カチオン性 R123⁺は約 1000 個と見積もられた。この値は、flat 配向で色素分子 1 個の吸着占有面積を約 1.3 nm^2 としたときの 967 個とよく対応している。

最後に、近接 AuNP 形成と吸着状態について考察する。カチオン性 R123⁺や R6G⁺はキサンテン環の両端にアミノ基-NH₂を持っている。このカチオン性色素は分子全体に広がる共役二重結合を有しており、共鳴構造のため 2 つのアミノ基に正の電荷が均等に分布している。そのため、負電荷を帯びた 2 つの AuNP 表面とアミノ基との静電的な相互作用により吸着する。このとき、カチオン性色素分子は分子数密度が大きくなるように、分子が粒子間を結ぶ軸に平行に配向吸着すると考えられる。一方、中性 R123⁰や R6G⁰ 分子では、脱プロトン化のため共鳴構造が壊れ、プロトン互変異性をしている。そのため、2 つのアミノ基の孤立電子対により、AuNP に配位結合している。このとき、中性化した色素分子は、キサンテン環の異なる側から効果的に配位結合するため、傾いて吸着しているものと考えられる。観測された SERS スペクトルの違いは、この解釈を支持している。

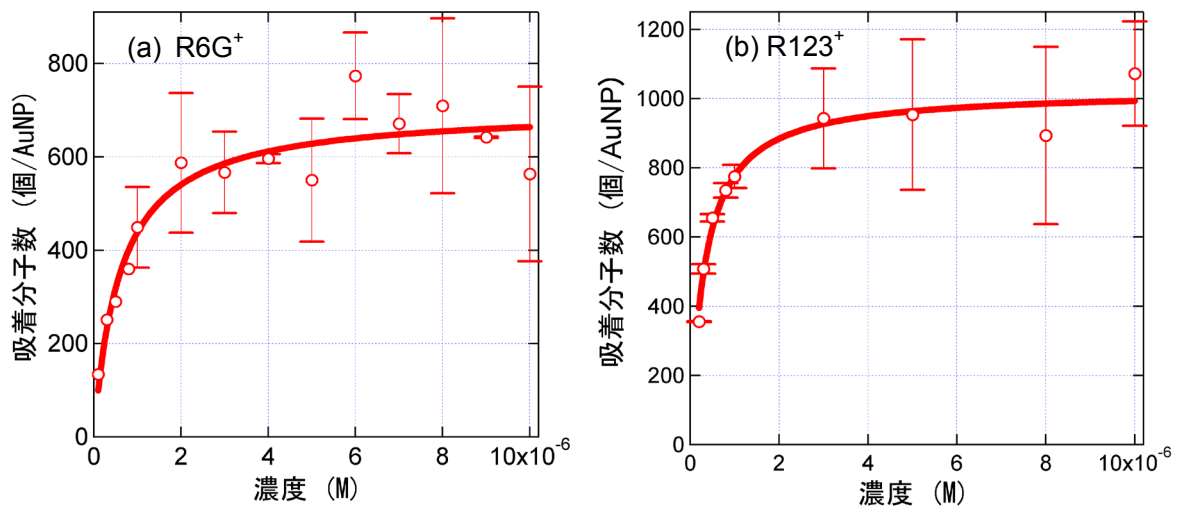


図 1 カチオン性 R6G⁺ (a) 及び R123⁺ (b) の AuNP1 個に対する吸着分子数と溶液中の色素濃度の関係

【参考文献】

- (1) T. Yajima, Y. Yu, M. Futamata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 12454–12462.
- (2) G. Frens, *Nature*. 241 (1973) 20–22.