

銀ナノ粒子と色々な吸着分子との相互作用

(埼玉大 院理工) ○Yu Yingying, 谷島 徹, 二又 政之

【序】

銀ナノ粒子(AgNP)を吸着分子との相互作用により近接安定化させ、局在表面プラズモン(LSP)カップリングによりナノギャップに生じる電場を利用して Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)を増強する手法について検討している。これまでにカチオン性ローダミン $6G^+$ ($R6G^+$)分子と NaCl 置換により負電荷を帯びた AgNP との静電的相互作用について明らかにしてきた[1, 2]。ここでは、イソシアンシネート(-N=C=S)基を有するマラカイトグリーンイソシアンシネート (MGITC⁺)及びチオール基を有する P-アミノチオフェノール (PATP) と P-メルカプト安息香酸 (PMBA)を用いた AgNP の近接安定化について検討した。

【実験】

AgNP 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 AgNP は、球状でほぼ均一なサイズ(直径約 35 nm)を持っており、水溶液中で孤立分散している。石英製 1 cm 角セルを用いて、AgNP 分散液に MGITC⁺, PATP 及び PMBA を加えたときの Extinction スペクトルの変化を測定した。

また、同じ溶液について、シリコン基板/ゴムスペーサ(1 mm 厚さ)/カバーガラスからなる薄層セルを用いて、SERS スペクトル測定を行った。

【結果と考察】

① イソシアンシネート基を有するカチオン性 MGITC⁺分子の場合、NaCl 添加した時(10 mM)は、Ag 表面負電荷との静電的相互作用により、AgNP が近接安定化した。R6G⁺等とは異なり、この分子では、NaCl を添加しない場合でも近接状態が形成され、ラマン信号が増大した。この時、NaCl 添加の有無に対応して、ラマンスペクトルは有意の違いを示した。NaCl を添加しない場合は、添加した場合と比べ、何本かのスペクトルが分裂したり、シフトした。例えば、図 1 に示すように、NaCl 添加した場合には 1377 cm^{-1} に 1 本のピークのみが観測されたが、NaCl 添加しない場合、 1398 cm^{-1} と 1371 cm^{-1} に 2 本のピークが現れた。この違いは吸着相互作用の違いによる。NaCl 添加時には、MGITC⁺分子は、均等に正電荷を帯びた 2 つのアミノ基により静電吸着する。これに対して、NaCl 添加しない時は、MGITC⁺は、まずイソチオシアネート基で最初の AgNP に吸着し S-Ag 結合を形成する。次に、もう 1 つの AgNP にカチオン性アミノ基で静電的に吸着すると考えられる。

② フェニル基の 1, 4 位にチオール基とアミノ基をもつ PATP は、NaCl を添加しない時に、AgNP に吸着し、近接状態を形成する。同時に SERS 信号も大きく増大した。NaCl 添加しない AgNP に、カチオン性アミノ基を有する R6G⁺分子を加えても吸着しないこと[1] と合わせて考えると、まず PATP は Ag 表面にチオール基を介して結合し、その吸着により AgNP の一部の残留物が脱離し、空いた Ag サイトにアミノ基が窒素原子を介して結合し、近接安定化するものと考えられる。

③ フェニル基の 1, 4 位にチオール基とカルボン酸基を含む PMBA では、類似した置換基を持つ MGITC⁺ や PATP と同様に AgNP を近接安定化する可能性がある。しかし、中性 pH 条件(pH~7 > pKa~4)では、孤立した AgNP による Extinction ピークが 410 nm から 424 nm へ 10 nm 程度長波長シフトしたのみであった。これは、PMBA が AgNP に SAM 膜を形成したことにより、PATP の誘電率の効果でシフトしたものである。しかし、長波長側にカップルした LSP による付加的なピークは現れず、近接安定化は起きていない。中性 pH 条件では、カルボン酸が解離し、負電荷をもつ PMBA は銀表面の負電荷と静電的に反発し、近接状態を形成できないためと考えられる。これは、カルボン酸を有するローダミン B が中性条件では NaCl 処理した AgNP に吸着しないことと対応している[1]。実際、PMBA のカルボン酸のプロトン解離を抑制するために、酸性条件(1 mM H₂SO₄, pH2~3 < pKa)にしたところ、AgNP の近接安定化が生じた。このとき、680 nm の付加的な Extinction ピークとともに PMBA の巨大なラマンスペクトルが観測された。これらのチオール系分子の AgNP 表面への吸着状態、特にカルボキシル基の吸着構造に関して、詳細な pH 依存性や、対カチオン依存性、さらに Gaussian 03w を用いて振動解析した結果等について報告する。

以上の結果、AgNP はカチオン性色素だけでなく、Ag 表面に共有結合するイソシアニレートやチオールとともに中性アミノ基やカルボキシル基を有する分子により、近接安定化し、大きな SERS 活性が得られることが明らかとなった。分析目的分子の特性に合わせて、AgNP 表面電荷等を制御することにより、この手法が幅広い化学種に適用できることを示している。

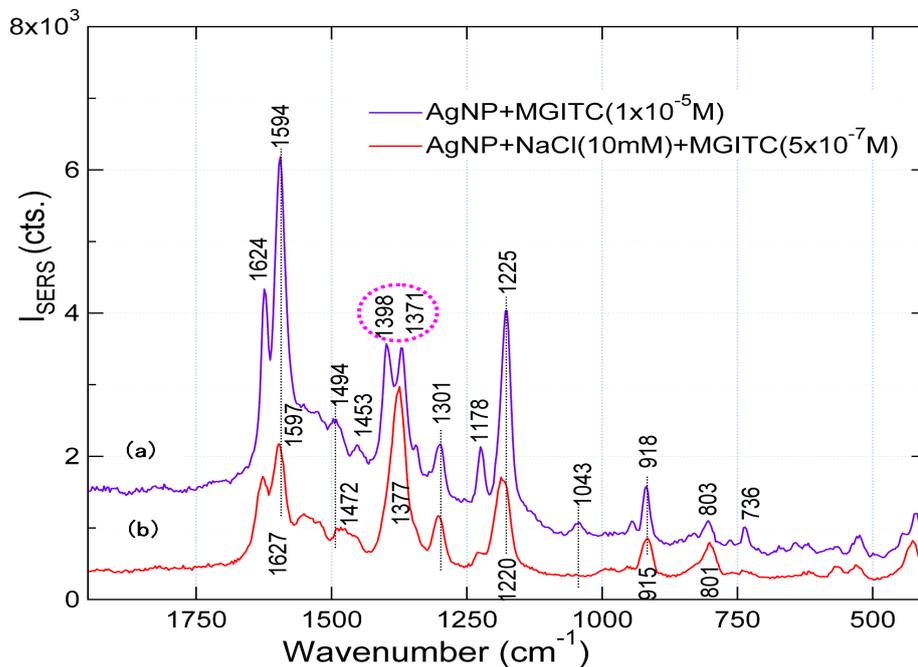


図 1 AgNP 分散液に加えた MGITC の SERS スペクトル : (a) NaCl を添加しない場合, (b) 添加した場合

【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.