

〔序〕 表面増強ラマン散乱 (SERS) は、微量物質の構造解析に有用な手法であると考えられる。しかし多くの SERS 活性物質においては、分析対象を加えるタイミングや測定環境、活性、安定性などの制御が困難であり、SERS の適用は特定の状態の下で行われてきた。一方、これらの条件を克服した基板を創製できれば、気相中に存在する極微量の分子あるいはクラスターの構造解析の方法論が開拓できると期待される。本研究では銀ナノ粒子を用いて、気相中および液相中の両方において高い SERS 活性を示す基板を簡便に作製する手法を開発した。

〔実験〕 真空蒸発法で作製された直径 70 ~ 100nm の銀ナノ粒子を、アミノシランコート処理を行ったガラス表面上に水中で静置し固定することによって SERS 活性基板を創製した。この SERS 活性基板を真空中で乾燥させた後に大気中に取り出し、ローダミン 6G (2nM) および塩化ナトリウム (1mM) の水溶液に 2 時間浸漬させた。基板を取り出した後に水でゆすぎ、空気中で自然乾燥させた。ラマンスペクトル測定には波長 532nm のレーザー光を励起光として用いた。

〔結果・考察〕 図 1 に、銀ナノ粒子を用いた SERS 活性基板上におけるローダミン 6G の表面増強ラマン散乱スペクトルを示す。真空蒸発法で作製された銀ナノ粒子が SERS 活性をもつことがわかる。比較のために、従来より広く知られているクエン酸による還元法で合成した銀コロイド溶液 [1] およびそれをアミノシランコートされたガラス表面に固定して [2] 同様の測定を行ったところ、スペクトルの波数および強度分布はほぼ同じであった。このことから、ローダミン 6G 分子は銀ナノ粒子表面上および銀コロイド表面上において同様にエチルアミノ基の窒素によって化学吸着した配向を取っていると考えられる。また図 1(b) には、同一基板上の 4 箇所 (A ~ D) でのスペクトルを重ねて示した。場所を変えて測定してもほぼ同一のスペクトルが安定して得られることがわかる。さらに、この SERS 活性基板を用いてローダミン 6G の表面増強ラマン散乱を水中で測定した場合にも同様のスペクトルが得られ、この SERS 活性基板が気相中および液相中の両方において安定に使用できることがわかった。銀ナノ粒子が真空蒸発法で作製される際に希ガス中で多数回の衝突を繰り返し adatom や不安定な結合がなくなるために水中での測定や浸漬が可能になると考えられる。

図2に、銀ナノ粒子を用いた SERS 活性基板において、ガラス表面上に修飾したアミノ基の密度を変化させたときの表面増強ラマン散乱スペクトルの変化を示す。アミノ基の密度が高い基板 (a) において、より表面増強ラマン散乱スペクトルの強度が大きくなった。またこれらの基板を観察すると、(a)の方が(b)よりも銀ナノ粒子が固定されている密度が大きかった。このことから、銀ナノ粒子はアミノ基との相互作用によってガラス表面に結合していると考えられ、また、より活性の高い基板を作製するためにはガラス表面のアミノ基の密度を高くすることが有効であると考察している。当日は、気相中や真空中において蒸着した分子の SERS 測定についても報告する予定である。

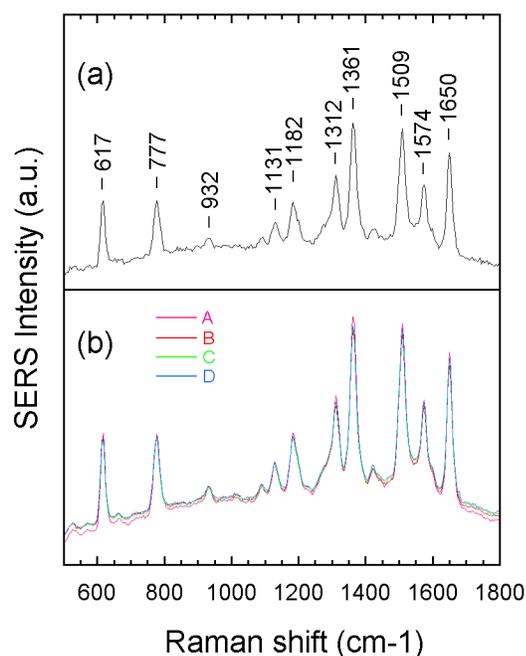


図1: 銀ナノ粒子を用いた SERS 活性基板上におけるローダミン 6G の表面増強ラマン散乱スペクトル

(a) 測定時間 5 秒

(b) 場所を変えて 4 箇所 (A ~ D) 測定 (測定時間 50 秒)

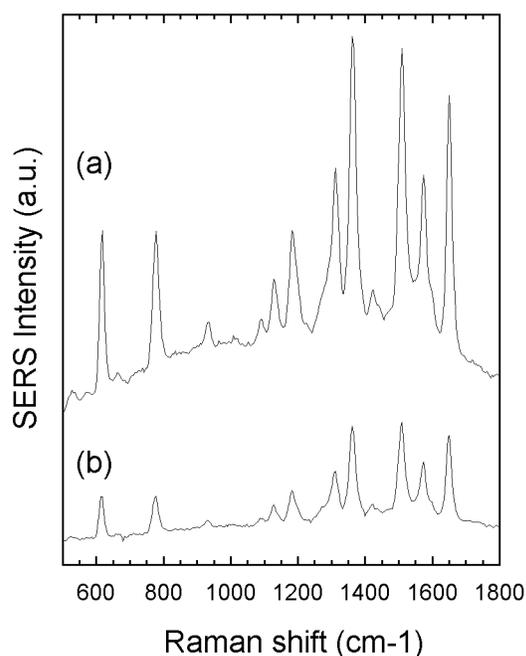


図2: ガラス表面におけるアミノ基の密度によるローダミン 6G の表面増強ラマン散乱スペクトルの変化 (測定時間 50 秒)

(a) 高密度 (b) 低密度

[1] Hildebrandt P. and Stockburger M. J. Phys. Chem. **1984**, 88, 5935.

[2] 石川 延明、堀本 訓子、上塚 洋、笹原 亮、大西 洋、中嶋 敦
分子構造総合討論会 2003,

銀ナノ粒子を用いた新規な表面増強ラマン散乱活性基板の評価。