2D07　単一銀ナノ凝集体に吸着したポルフィリンの表面増強ラマン散乱

(関学大理工) ○橋本和宏，伊藤民武，吉川泰生，尾崎幸洋

【緒言】我々は単一ナノ粒子分光法を用い Ag/Rhodamine 6G 系での表面増強共鳴ラマン散乱（SERRS）と局在表面プラズモン共鳴（LSPR）の関係を研究してきた[1][2][3]。そこで得た知見を機能性分子であるポルフィリンの SERRS 測定に適用することにより、その電子ダイナミクスを単一分子レベルで分光分析できる。今回 Ag/Tetraphenylporphine（H_2TPP）系を用い分光測定を行った。この H_2TPP は中心金属が存在しない分子であり、Ag/H_2TPP あるいは Ag/MTPP 系 SERS 分光測定によって Ag とポルフィリン環の窒素が相互作用、あるいは中心金属と Ag が交換反応を起こすことが明らかにされている[4]。しかしこれらの測定方法はいずれも集団測定であるため、金属と相互作用している分子とそうでない分子が平均化され区別することはできない。単一分子レベルでこの現象を測定すれば金属と分子の相互作用の on-off をモニタできる可能性がある。そこで我々は単一銀ナノ凝集体に H_2TPP 分子を吸着させ、その SERRS スペクトルの時間変化を測定した。その結果、単一分子レベルの測定に特有である振動スペクトルの揺らぎ(blinking)が観測された[5][6]。H_2TPP と Ag が相互作用していることが、ラマンスペクトル解析の結果からわかった。特定のバンドが増強される事に関してよく似た挙動を示す Cd(Ⅱ)TPP を用いた。さらにこのような blinking を起こす銀ナノ粒子凝集体から広帯域の発光が観測された。この発光と SERRS それぞれの on-off がどのような相関があるかを考察した。この発光は銀ナノ凝集体中の SERRS-active junction で励起される LSP の発光遷移だと解釈されている[7]。

【実験】5, 10, 15,20 tetraphenylporphine (H_2TPP)（1.8×10^{-7} M）のアセトン-水混合溶液（1:100）、NaCl（10m M）とクエン酸還元法で調整した銀ナノ粒子分散液（9.6×10^{-11} M）を混合し約１時間放置した。その溶液をスピンコートでガラス基板上に分散させ、顕微鏡下で明視野、暗視野照明し、単一銀ナノ凝集体からの非弾性散乱光を分光測定した。用いたラマン励起レーザーは Ar^+レーザー (457.9 nm)、約 60 ° の角度から照射し、散乱光のみを CCD (Andor)で検出した。

【結果と考察】Fig.1 (a)に集団測定における Cd(Ⅱ)TPP の SERRS スペクトル（1.8×10^{-5} M）（b）Cd(Ⅱ)TPP の固体のラマンスペクトル（点線は(b)×４）を示す。$1605cm^{-1}$ に現れているバンドは Phenyl の伸縮振動に帰属されており、SERRS スペクトルでは特にピーク強度が増大していることがわかる。また $1342cm^{-1}$ に現れているバンドはポルフィリン環の中心に金属が配位することにより現れるバンドであり、H_2TPP の固体のラマンスペクトルには強く現れない。

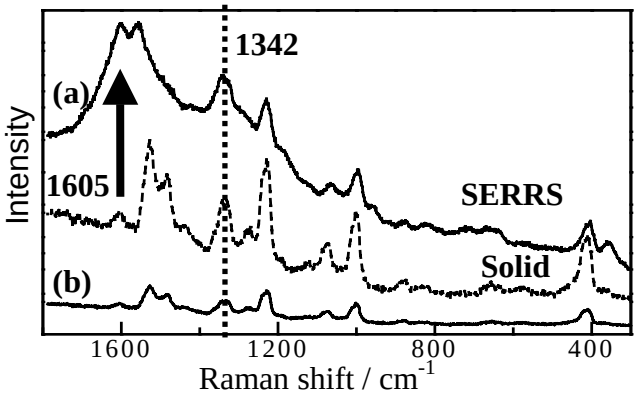

Fig.1 （a）Cd(Ⅱ)TPP の SERRS スペクトル（b）Cd(Ⅱ)TPPの固体のラマンスペクトル（点線は(b)×4）

次にFig. 2（a）にH_2TPPの固体のラマンスペクトル（b）に銀ナノ凝集体に吸着したH_2TPPのSERRSスペクトルを５秒おきに測定した結果を示す。(b)の時間変化に見られる増強された

特徴的な２つのバンドを太線でマークした。それぞれ(1)Phenyl の伸縮振動によるバンド(2)C-N 伸縮振動によるバンドである。(2)のν(Cα-N)は金属が N と相互作用したときに sensitive なバンドであり、これは H_2TPP 分子の中心の窒素と銀が相互作用していることを示している。また（1）の Phenyl の伸縮振動によるバンドが特に増強されているが、これは Cd(Ⅱ)TPP の固体と SERRS スペクトルとの比較からもわかるように銀に吸着することにより引き起こされた現象であると言える。

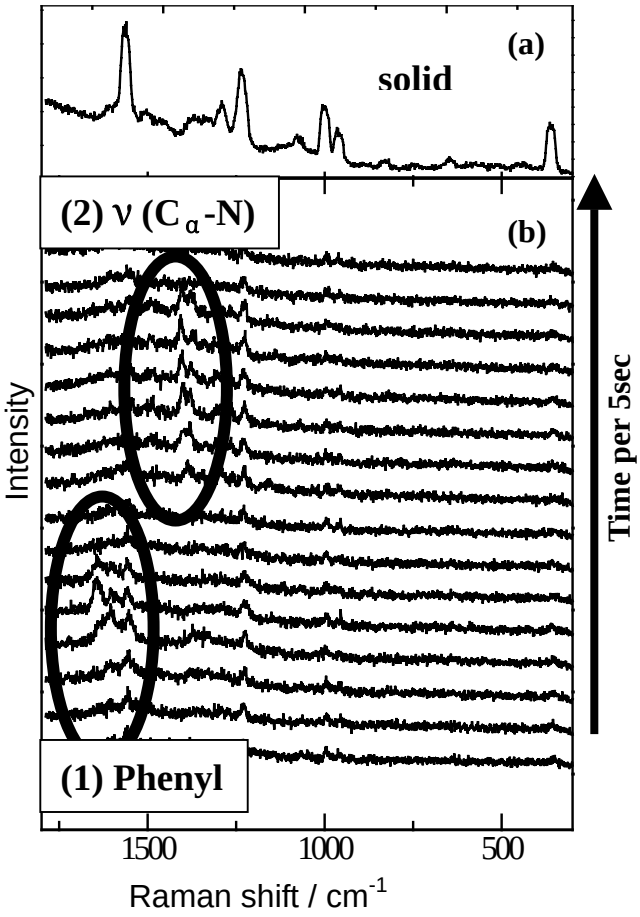

Fig.2 単一銀ナノ凝集体に吸着したH_2TPP分子のSERRSスペクトルの時間変化（5sec）

Fig.3 に単一銀ナノ粒子からの SERRS と発光の時間変化を５秒ごとに測定した結果を示す。460～500 nm に現れるバンドは H_2TPP の SERRS、600 nm 付近に現れるバンドは発光バンドである。この発光バンドは SERRS と同期している。これは金属と分子が相互作用した結果分子から金属に電子移動が起こりプラズモンとカップリングした時に発光したと考えられる。しかし、詳細な振動バンド構造は明確ではなく、金属と相互作用している証拠はない。その予想を明らかにするため分光器を２つ用意し、この発光と SERRS を同時に測定できるシステムを構築し当日報告する予定である。

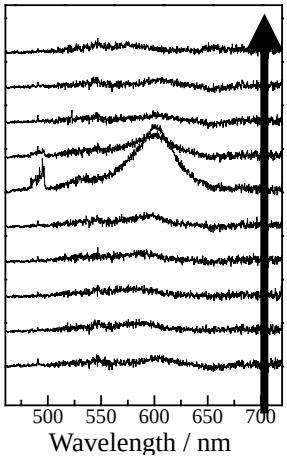

Fig.3 単一銀ナノ粒子からのSERRS（460～500 nm）と発光(600 nm 付近)の時間変化（5sec）

【結論】単一銀ナノ粒子凝集体に吸着した H_2TPP 分子の SERRS スペクトルの時間変化を測定した。その結果、H_2TPP 分子のＣα-N の伸縮振動に帰属されるバンドと SERS によって増大した Phenyl の伸縮振動に帰属されるバンドの２つの on-off が観測された。この結果は集団測定では観測されない分子と金属との相互作用のダイナミクスを単一分子レベルで観測したと言える。

[1] T. Itoh, K. Hashimoto, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2274 (2003)
[2] T. Itoh, K.Hashimoto, A.Ikehata, and Y. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5557 (2003)[3] T. Itoh, K.Hashimoto, A.Ikehata, and Y. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 225-229 (2004) [4]Yoshihiro Kobayashi and Koichi Itoh *J.Phys.Chem.* **89**, 5174-5178, (1985)[5]Mitsuru Ishikawa, Yoshihiro Maruyama, Jing Yong Ye, Masayuki Futamata. J.Luminescence **98**, 81-89, (2002)[6] Hongxing Xu, Erik J.Bjerneld, Mikael Kall, and Lars Borfesson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4775 (1999)[7]A. M. Michaels et al., J. Am. Chem. Soc. **121**, 9932 (1999).