

環境負荷有機物の低減化ならびに モニタリング技術の開発研究

SERS(表面増強ラマン散乱)現象を利用する 有機化合物の検知

機能材料物質工学第一 大崎知恵

《背景と目的》

金属の表面に分子が吸着することによりラマン散乱強度が著しく増大する現象は、酸化還元処理を施して適度に荒らされた銀電極板表面上で異常に大きいピリジンのラマン散乱強度が観測されたことに端を発し、表面増強ラマン散乱(SERS)とよばれる。その後、SERSはそのメカニズムに関心がもたれて、特に応用物理学の分野で多くの研究がなされ、銀電極板以外に、銀の蒸着膜表面、銀鏡反応による銀表面、銀コロイド表面、金表面、金コロイド表面などがこの現象に関わることが知られるようになった。また、金属の表面に分子が吸着する際の配向やどの原子で吸着するかなど吸着化学種の構造に関心がもたれて、構造化学の分野で、多くの研究がなされ議論されてきた。

一方、センシングの分野では、SERS現象に深く関連する表面プラズモンを利用する分析法が開発され、金を利用したこの原理に基づくセンサーが市販されるに至っている。

また、近年ナノ粒子が注目され、種々の金ナノコロイドの作成に関する開発研究及びその応用研究が多くなされるようになった。金コロイドを利用するSERS現象をセンシングに活用しようとする研究が、銀コロイドを利用する方法と同様に注目されている。

演者らは銀コロイド粒子の表面上でピリジン及びいくつかのピリジン誘導体がSERS現象を示すことに着目して、ラマンスペクトルとSERSスペクトルの観測を行ってきた。スペクトルの解析の際にモデルによる *ab initio* 分子軌道計算の結果を使用して基準振動バンドの帰属を行ない、吸着によるラマン振動数のシフトと吸着にともなう安定化エネルギーから吸着化学種の構造を論じてきた。¹⁾ また、銀コロイド粒子の形状とSERS強度の関連性に関する議論を行った。

本研究では、銀コロイド粒子を使用するSERSスペクトルに関して我々がもっている精密な測定技術を基礎にして、SERS現象を有機化合物の微量分析に役立てようとする。

ここでは、有機化合物のうちその構造の中にN、S、Oなどの原子を含むいくつかの化合物に着目した。それらの分子が銀コロイド粒子表面上でSERS現象を示すかどうかを調べ、SERSによって感度よくそれらを検出できるかどうかについて検討するための基礎データを得ることを目的とした。研究実験は現在なお継続実行中であるが、本報告では、現在までに得られている結果について述べる。合わせて、他のコロイド粒子を使用する方法や、コロイド粒子を溶液以外の系で利用する方法のための準備状況等について報告する。

《実験》

試薬

試料の市販試薬を、それぞれ減圧蒸留または減圧昇華により精製して、またはそのまま精製せずに使用した。

使用した試料は、ピリジン、メチルピリジン、クロロピリジン、ヒドロキシピリジン、ピリジンカルバアルデヒド、ピリジンカルボン酸等のピリジン誘導体のほかに、2個のN原子を含む複素環をもつ構造のウラシル($C_4N_2H_2(OH)_2$)、フタラゾン($C_8N_2H_6O$)、2,3-ジヒドロキシキノキサリン($C_8N_2H_6O_2$)等である。

ラマンスペクトルの測定

ラマンスペクトルは室温で、定法に従って測定した。

分光器SPEX1250MをコントローラMSD2に接続し、付属の計測及びデータ処理プログラムDM3000によってコンピュータコントロールした。励起光源としては、Spectra Physics社製のアルゴンイオンレーザー2017 06Sを使用し、488 nmまたは514.5 nm、出力80 mW ~ 100 mWで励起した。光学系の配置は、集光レンズの前に小ミラーを配置したback scattering methodを採用した。光学系の概略図を次に示す。

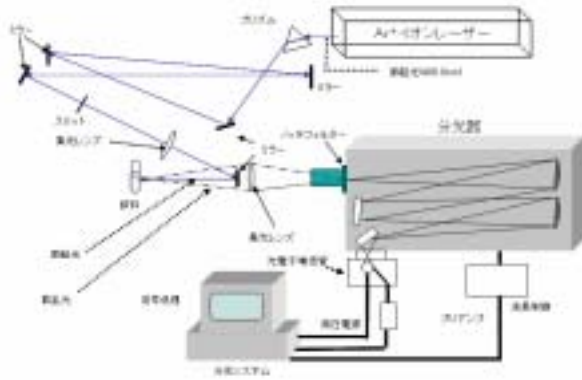


図1 . ラマン及び SERS スペクトル観測に使用した光学系

銀コロイドの作成

銀コロイド溶液は Creighton ら²⁾の方法を参考にして、硝酸銀水溶液を水素化ホウ素ナトリウムで還元することによって調製した。氷水温度に冷やした還元剤溶液中に、激しくかき混ぜながら Ag を加えて、褐色がかった黄色の銀コロイド水溶液を得る。水素化ホウ素ナトリウム水溶液は調製の直後ではなく、約 15 時間保冷後のものを使用した。

SERS スペクトルの測定

試験管中で調製したコロイド溶液に少量の試料を加えてよく混合した後、ただちにラマンスペクトルを観測する。SERS 現象が現れる場合は、表面に試料分子が吸着した化学種のスペクトル (SERS スペクトル) が得られる。コロイドを使用して得られた SERS スペクトルの例を下図(b)に示す。

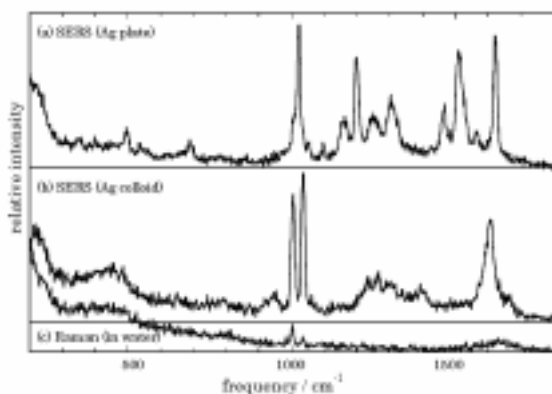


図2 . ピリジンの SERS 及びラマンスペクトル

V 金コロイドを使用する方法の検討

銀コロイドに加えて金コロイドを使用する SERS の検討を行う。

金コロイド溶液は Creighton ら²⁾の方法を参考にして調製した。また、Niidome ら³⁾の方法を参考にして調製した。これらの金コロイド溶液を使用して、銀コロイドの場合と同様にしてスペクトルの観測を行う。

《結果と考察》

試薬の項で掲げた試料のそれぞれについて銀コロイド上で SERS が観測され、それらの高感度検出の可能性が示された。SERS に有効な金コロイドの作成法を見出すには至らなかった。(図3)

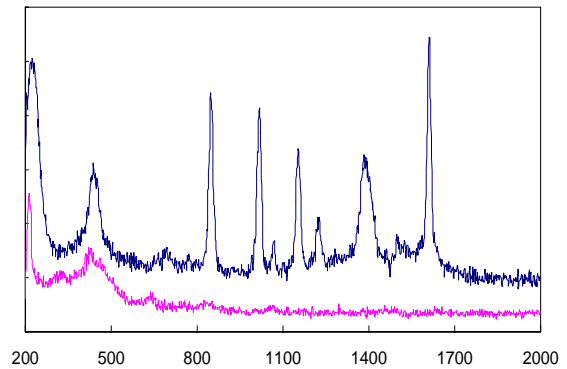


図3 . イソニコチン酸の SERS スペクトル
銀コロイド 金コロイド

《その他の計画と試み》

作成した銀コロイドは SERS 現象を現すような吸着成分に出会うと直ちに凝集し、放置すると沈殿物となる。この沈殿物の SERS を観測することにより、あるいは、コロイドを膜などの担体に担持させ、溶液中の微量の吸着成分を捕集分離し、その担体上で SERS を観測することにより、さらに検出感度を高めることができる。

現在、コロイドの凝集体または担体上のコロイド粒子のラマン及び赤外の顕微観測の準備を進めている。

《文献》

- 1) T. Osaki *et. al.*, *J. Raman Spectrosc.*, **36**, 199 (2005).
- 2) J.A. Creighton *et. al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 790 (1979).
- 3) Y. Niidome *et. al.*, *Chem. Commun.*, **2003**, 2376.