

3P080

銀ナノコロイド表面吸着分子の SERS に対する超音波照射効果の研究

(名大院工) 榊原優一、山口 毅、松岡辰郎、香田 忍

【緒言】

金属表面に吸着した有機分子に対する超音波照射の影響を理解することは、超音波洗浄の微視的過程を理解する上で重要であるが、これまでにほとんど研究が行われていない。本研究では、表面選択的な分光学的手法である表面増強ラマン分光法(SERS)を用い、超音波照射下における吸着分子を非破壊・非接触的にin situで測定し、吸着状態に対する超音波照射の影響を調べることを目的とする。

【実験】

試料は、SERS の典型試料である、ローダミン 6G(R6G)が吸着した銀ナノコロイド溶液を用いた。銀ナノコロイド溶液は、常法により調整した[1]。1.06 mmol/dm³の硝酸銀水溶液を還流下で加熱・沸騰させ、そこに0.4 wt%のクエン酸ナトリウム水溶液を10 ml 加えて一時間沸騰を継続することで、銀イオンを還元し、ナノコロイド溶液を得た。ここにR6G水溶液と塩化ナトリウム水溶液を添加し、測定用の試料とした。R6G と塩化ナトリウムの濃度はそれぞれ 1×10^{-8} 、 7.5×10^{-4} mol/dm³である。

本研究用に作成した超音波照射装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は二重円筒型になっており、内円筒の内側に試料溶液を入れ、内円筒と外円筒の間に恒温水を流して温度制御を行う。試料溶液の体積は30cm³である。内円筒、外円筒はそれぞれガラス、アクリル樹脂製である。超音波振動子は内円筒の底部に取り付けられ、試料溶液に対して超音波が直接照射される。超音波振動子は取り外し可能であり、振動子の付け替えによって超音波周波数を変化させることが可能である。本実験で用いた超音波の周波数は480kHzである。シンセサイザで発生させた交流信号を電力増幅器で増幅した後、振動子に印加した。

SERS スペクトル測定用の励起光には、アルゴンイオンレーザーの514.5nmの発振線(60mW)を用いた。励起光は試料セルに対して水平方向に入射し、90度方向の散乱光を測定した。散乱光はシャープカットフィルターを透過させてレイリー光を除去した後、60cmシングル分光器で分光し、CCDで検出した。一回の測定の露光時間は30sである。

超音波照射パワーを見積もるためにカロリーメトリ法を用いた。試料と同体積の水を試料部に入れ、試料測定時と同条件で超音波を照射しながら、熱電対で水温の時間変化を測定した。超音波照射開始時の温度上昇の初期勾配と水の質量、比熱から、単位時間あたりに試料に投入されるエネルギーを推算した。

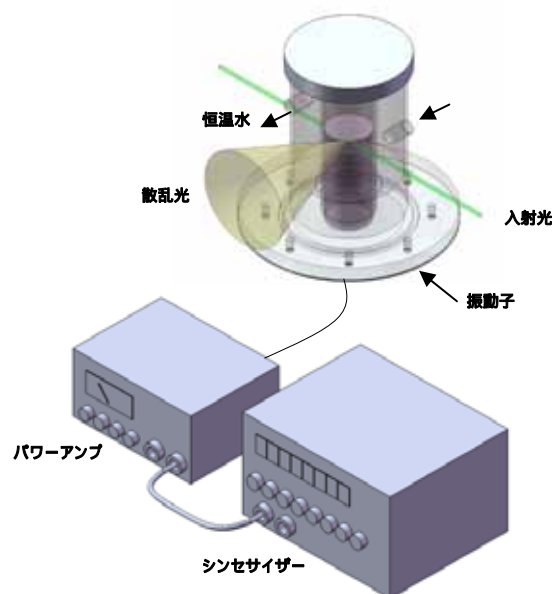


Fig. 1 超音波照射装置模式図

【結果および考察】

SERS スペクトルの時間変化を Fig.2 に示す。ブロードなバックグラウンドの蛍光の上にシャープなラマンバンドが観測されており、蛍光、ラマン共に、その強度が超音波照射により変化している。ラマンバンドのピーク位置や線幅、相対強度には大きな変化が認められなかったことから、SERS 活性な吸着分子の吸着状態には大きな変化は無く、吸着分子数のみが増加しているものと考えられる。

Fig.3 に超音波照射パワー別の蛍光の時間変化と SERS 強度の時間変化を示す。照射パワーはそれぞれ 3.7W、5.6W、9.2W である。Fig.3 に示されるように、蛍光、SERS 強度共に、超音波照射開始後に一旦増加した後、減少に転じている。

また、超音波強度を増加させると、これらの時間変化の速度が促進されていることも分かる。

これまでの研究より、バックグラウンド蛍光は粒子に吸着していない R6G 分子に由来していると考えられており、SERS は吸着分子に起因している。また、粒子表面の吸着サイトには、SERS 活性なものと不活性なものが存在していると考えられている。さらに、銀粒子を含まない R6G 水溶液に超音波を照射したところ、R6G の分解が起こることが確認された。これらに基づいて、Fig.3 で示される蛍光、SERS 強度の時間変化の機構として、現在のところ、次のように考えている。

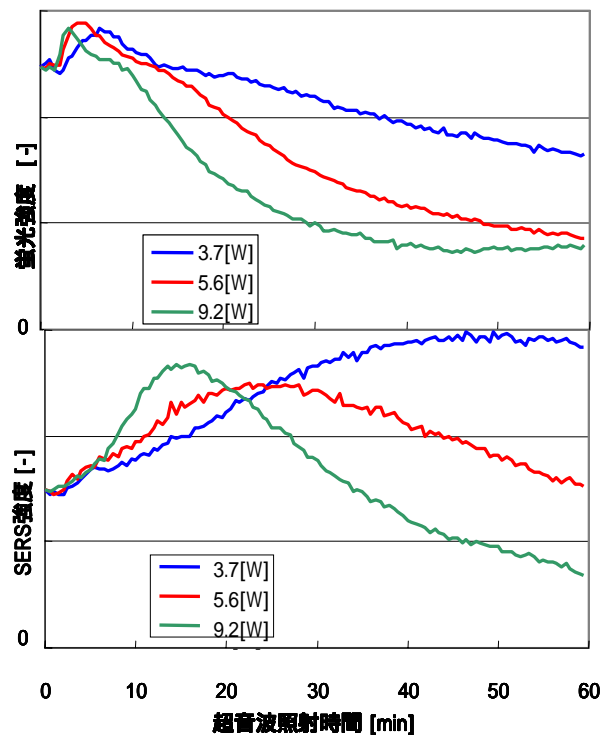


Fig. 3

- a) 照射パワー別蛍光強度の照射時間変化
- b) SERS 強度の照射時間変化

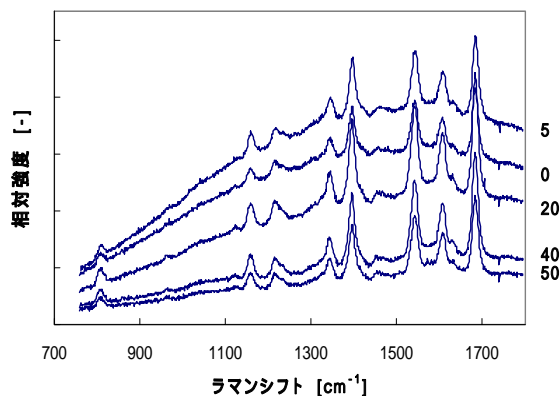


Fig. 2 散乱光の時間変化 (5.6W)
グラフ右の数字は超音波照射時間(分)

試料に超音波照射を開始すると、まず SERS 不活性サイトに吸着した R6G 分子が超音波の物理的作用により剥離し、そのうち一部は SERS 活性サイトに再吸着する。その過程により、蛍光、SERS 強度共に増加する。溶液中に剥離した R6G 分子は、超音波の化学的作用により分解され、蛍光強度が減少する。長時間の超音波照射により、SERS 活性サイトにある R6G 分子も、剥離もしくは表面での分解により消失し、SERS 強度が減少する。

現在 20kHz の超音波でも同様の実験を進めており、当日はその結果についても発表する。また、動的光散乱法により、粒子の凝集状態の変化についても確認を行う予定である。

参考文献

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