

金属ナノ粒子分散コロイド溶液の表面プラズマ共鳴電場変調分光

(東京工芸大工) 實方真臣、藤田秀樹、新井崇史、鍛冶雄介

【序】自己組織化膜で覆われた金属ナノ粒子分散材料は、光学特性や電子物性、触媒作用等に特異的な機能性を示すことから、近年その材料開発が盛んに行われている。一方、金属ナノ粒子の組成金属の価電子系集団運動にちなむ表面プラズマ共鳴はこれらの機能性および物性と深く関わっている。そのため、その粒径・充填率・形状への依存性をより詳細に理解することは金属ナノ粒子材料の高度な物性制御を可能とし、新たな化学的センサや電子デバイス等への応用をもたらすものと期待される。表面プラズマ共鳴エネルギーの精密制御の一環としてコアシェル型金属ナノ粒子のコアシェル界面が表面プラズマ共鳴に及ぼす影響を調べるため、本研究では金属ナノ粒子分散コロイド溶液に対し、微小ギャップ電場セルを用いた電場変調光吸収分光法を行う。

【予備的実験】測定試料となる金属ナノ粒子は、田中貴金属工業(株)の Ag ナノ粒子分散コロイド溶液を用いた。平均粒径 22nm の Ag ナノ粒子は、コロイド溶液中でその表面をクエン酸によって保護された状態で水中に分散されている(図 1)。このコロイド溶液の光吸収スペクトルの測定は、1mm 光路長の石英セルを用い、高安定キセノンランプ(浜松ホトニクス L7212)を光源として行った。25cm 分光器(光研工業 SG-250)を通して分光された光は光ダイオードで受け、信号はロックイン増幅器(エヌエフ LI5640)によって信号処理され、その光強度のデータは GPIB バスを通じてノート PC に取り込まれた。

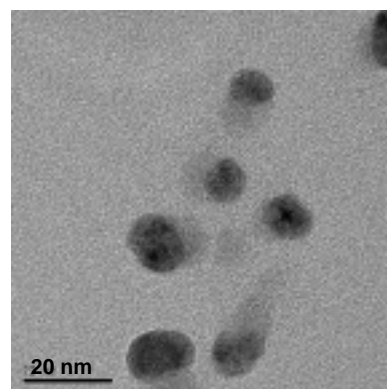


図 1 Ag ナノ粒子の TEM 像

【結果と考察】図 2 - a にコロイド溶液の吸収スペクトルを示す。既に数多くの報告例があるように 400nm 付近に幅広の Ag ナノ粒子の表面プラズマ共鳴のバンドが見られる。さらに、このコロイド溶液に対して 1.5% および 7.5% の容量でピリジン (SIGMA-ALDRICH 分光用グレード) を加えてみると、それぞれ図 2 - b、および - c のようなスペクトルとなった。ピリジン濃度の増加にともなうスペクトルの変化の特徴としては、(1)400nm 付近の表面プラズマ共鳴のバンドが次第になくなり、それとともに 370nm 付近にピークを持つ比較的半値幅の小さなバンドが現れている、(2)ピリジン濃度を増して 400nm 付近の表面プラズマ共鳴のバンドが完全に消失する条件では、600nm 付近に新たな微弱なバンドが見出される。特徴(1)は、保護膜を形成するクエン酸が比較的弱い相互作用で金属ナノ粒子表面に吸着していることから、ピリジンの添加にともなってナノ粒子表面に吸着する分子層がクエン酸からピリジンに置換したことを示している。低次元系構造を有する Ag とピリジンからなる系は、表面増強ラマン散乱 (SERS) の発見当初から、SERS が化学・生物分析の多方面で応用される現在に至るまで最も代表的な系であることは周知のとおりである[1,2]。しかし、Ag 表面をピリジンが吸着して覆い、SERS 効果を示すであろうと思われ

る表面プラズマ共鳴のスペクトル(図2 - c)の解釈については、未だ決着しているとはいえない。特徴(2)で述べた 600nm 付近に現れる新たなバンドは既に類似のスペクトルが報告されており[2 - 4]、SERS 効果がより顕著に現れるバンドであることが知られている。しかし、そのバンドの由来については、Ag ナノ粒子の凝集にあるとするか[2,3]、または Ag - ピリジン間の電荷移動にあるとするか[4]、その解釈はふた手に分かれている。また、そのことは単にスペクトルの解釈に留まらず、SERS 効果の発現機構それ自体と深く関わる問題として約 20 年近くも未解決のままである。前者の解釈は SERS の電磁場効果による機構の、後者は化学的効果による機構の根拠となっている[1,2]。600nm 付近のバンドの由来を特定できれば、20 年来はつきりとしていない SERS 機構そのものに決着をつけることができるのではないかと考えられる。

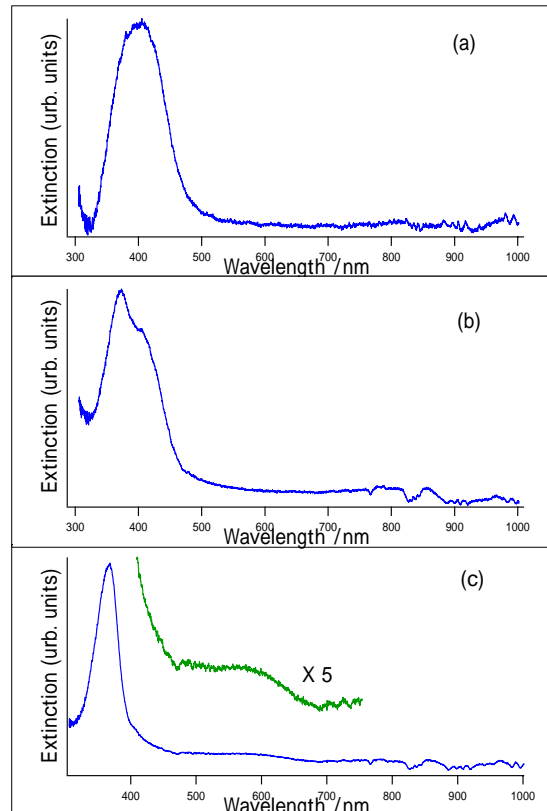


図2 Ag ナノ粒子分散コロイド溶液の光吸収

【今後の展開】 SERS 効果が顕著となる 600nm 付近のバンドが電荷移動に由来するのか否かを検証するため、現在、微小ギャップ電場光学セル(光路長 50 μm)を用意し、高電圧増幅器によって発生させるサブ MV/m の変調高電場をセル中のコロイド溶液に印加することで表面プラズマ共鳴の電場変調光吸収スペクトルの測定を試みている。この分光法の適用により金属ナノ粒子の分極率、および電気双極子モーメント μ を測定することが可能となり、その結果は表面の吸着構造および界面電子構造を反映する自由電子密度の変化分 n を与えるものと期待される[5,6]。微小ギャップ電場セルを用いた電場変調分光法の結果の詳細については、討論会当日に報告する。

【謝辞】 Ag ナノ粒子分散コロイド溶液(クエン酸保護タイプ) およびその電子顕微鏡写真をご提供して下さった田中貴金属工業(株)マーケティング部関係者各位に感謝致します。

【参考文献】

- [1] A. Otto *et al.*, "Surface-enhanced Raman scattering", J. Phys.:Condens. Matter, 4, (1992), p.1143
- [2] J. A. Creighton, in "Surface Enhanced Raman Scattering", (Plenum 1982), Chap. 5, p.315
- [3] C. G. Blatchford *et al.*, "Plasma resonance enhanced Raman-scattering by adsorbates on gold colloids -The effects of aggregation", Surf. Sci., 120, (1982), p.435
- [4] H. Yamada *et al.*, "Charge-transfer band and SERS mechanism for the pyridine-Ag system", Surf. Sci., 182, (1987), p.269
- [5] M. Cardona, in "Modulation Spectroscopy", (Academic Press, 1969), Chap. VII
- [6] W. Liptay, in "Excited States", (Academic Press, 1974), p. 129