

報 文

市販の銀粉を用いる近赤外励起フーリエ変換-表面増強ラマン散乱 スペクトルの測定

内田 太郎¹, 樋口精一郎^{®1}

Measurement of NIR-SERS using commercial silver powder

Taro UCHIDA¹ and Seiichiro HIGUCHI¹

¹ Department of Chemistry, School of Education, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

(Received 18 August 2003, Accepted 16 November 2003)

A new method has been proposed for easily obtaining the NIR-SERS spectrum using a commercial silver powder. The utility of this measurement method for enhanced Raman spectra due to the existence of silver particles for some compounds is presented. About 10^3 times enhancement was obtained by this method when compared with a usual Raman spectrometry. It was sufficiently sensitive for a quantitative determination of diluted samples. The spectral features of the method contrasts were considered in terms of a existence of different conformations of substituents.

Keywords : near infrared; FT-SERS; commercial silver powder; structural analysis; conformational isomers.

1 緒 言

表面増強ラマン散乱 (SERS) とは、金属表面に吸着した分子の振動スペクトルが通常のラマン散乱よりも $10^2 \sim 10^6$ 倍程度増大する現象である。これにより、通常のラマン散乱では確認することの困難な低濃度の分子のシグナルを確認することが可能となる。

測定装置を改良してハードウェア的に測定感度を上げることは非常に困難である。そのため、金属表面上に分子が吸着した際、特別な技術を必要とせず、スペクトル強度が増大するということは、魅力的なものである。この方法は試料調製という面からスペクトルの増大が得られるというものであり、実用的利用価値が高いものといえる。このような方法の発展は振動分光法の応用範囲の拡大をもたらすと考えられる。

これまで、SERS は金属電極、金属薄膜、金属コロイドを用いた報告がなされているが、これらはすべて試料調製

に時間や手間がかかる。一方、金属粉体による SERS も報告されているが、報告数は少なく¹⁾²⁾、これらの調製にも手間や時間を要する。そこで、著者らは SERS 試料調製の簡便化と定量分析を目指し、銀粉と 2 つの構造異性体をもつピリジン系試料 (①: ニコチンアミド, イソニコチンアミド ②: ニコチン酸, イソニコチン酸) とを用いて、近赤外励起 FT-SERS (NIR-SERS) を測定し、そのスペクトルについて検討した。

本研究においては、近赤外光を励起光として、まずは銀粉による FT-SERS を測定し、定量できるレベルまでの強度増大の向上を目指した。それに伴ってピークに関する特性を数値的に評価し、その違いが何に起因するものであるかを検討し、新しい構造化学的知見を得ることを目的とした。

2 実 験

2.1 試料材料

銀粉 (粒径数 μm 程度), ニコチンアミド及びニコチン酸は関東化学製を、また、イソニコチンアミド及びイソニ

¹ 長崎大学大学院教育学研究科: 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

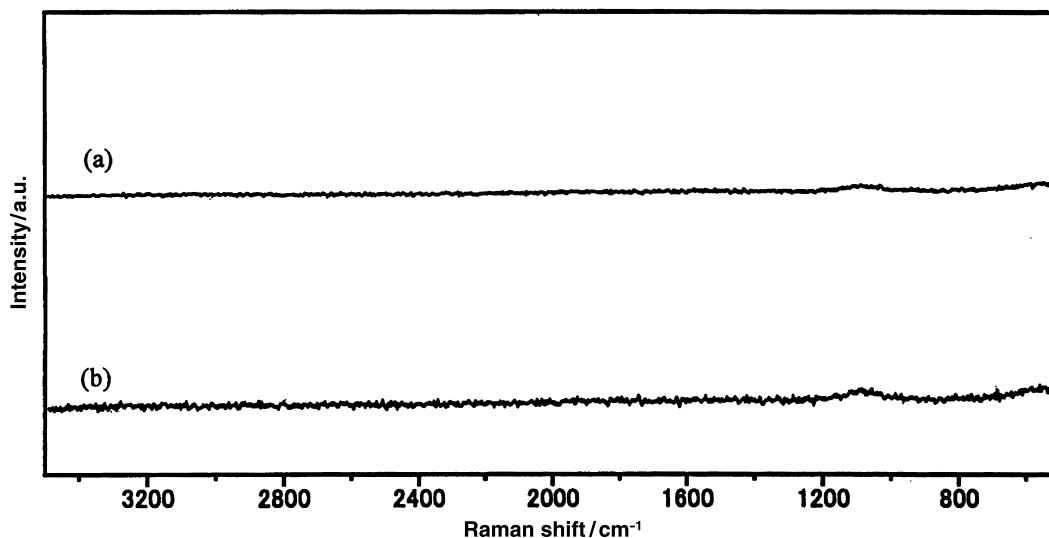


Fig. 1 Raman spectra of glass substrate only (a) and the one deposited 10^{-1} M nicotinic acid (b)

コチン酸は東京化成製で、それぞれ純度の高いものを購入し、精製しないでそのまま用いた。また、これらの試薬は関東化学製の高速液体クロマトグラフィー用蒸留水を用いて希釈した。

2.2 試料調製

試料調製は以下の方法で行った。

① 吸着試料溶液を調製した。その際、各ピリジン系試料について、 1.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-2} M の濃度範囲で調製した。

② 銀粉 0.3 g に対し、① の吸着試料溶液 0.3 ml を乳鉢中で混合した。

③ ② で混合したものを、オープンで 37℃ の下、45 分間放置して、溶媒を蒸発乾固させたものを測定試料とした。

2.3 装置及び測定法

NIR-SERS の測定は、日本電子製 RS-RSU 200 フーリエ変換ラマン分光光度計を用いて行った。励起光源としては、Spectron 製 SL300 型 Nd:YAG レーザーを用い、1064 nm の発振線を出力 300 mW で使用した。また、検出器は InGaAs 半導体検出器を用いた。ラマンスペクトルの分解能は 4 cm^{-1} で、積算回数は 500 回であった。スペクトルは波数等間隔目盛で記録させ、積分強度は測定に用いた記録紙から切り抜き重量法により求めた。その際の積分範囲は、半値幅の 7~8 倍までの波数領域をとった。

3 結果及び考察

3.1 NIR-SERS スペクトル

Fig. 1 にガラスプレートとガラスプレートに溶液を滴下

し、溶媒を蒸発させたもののラマンスペクトルを示す。そして、Fig. 2 にニコチン酸の各濃度試料の NIR-SERS スペクトルを示す。 1.0×10^{-2} M ではいうまでもないが、 1.0×10^{-4} M でも SERS スペクトルを観測することができた。今回の実験では内標準をとることができなかったため、比較すべき対象がない。しかし、通常の振動分光法においては、高々 10^{-2} M の溶液を検出するのが限界であるとされている。しかし、今回の実験で、ニコチン酸のラマンスペクトルは、 1.0×10^{-1} M でもピークを検出することはできなかった。そのことから考えると、 1.0×10^{-4} M でも検出できたということは、増強効果が得られたといえる。これより、検出限界という見地から考えて、増大率は 10^3 倍程度と見積もることができる。

Ota ら³⁾ はコロイド分散系における NIR-SERS の原因を銀コロイドが凝集すると、表面プラズモンの吸収が長波長側にシフトすることから、電磁気学的効果によるものとした。また、本研究では用いている SERS 基盤がコロイドよりも粒径の大きなことから、プラズモンの吸収が長波長側にもあると考えられる。また、NIR-SERS スペクトルは粉体のラマンスペクトルと比較して、ピークシフトが起こっていないことから、この銀粉による増強効果の主な原因は電磁気学的効果と考えられる。一般に電磁気学的効果は 10^2 程度の増強といわれている。実験の精度等を考慮に入れると、ほかになんらかの寄与があることも考えられる。

また、上記から銀粉は、コロイド凝集系のモデルで考えることができ、コロイド調製の際には、調製法に習熟するのに時間を要し、凝集状態のコントロールが難しかったが、市販の銀粉吸着の場合は、調製法に特別な技術も必要ないことから、新しいタイプの SERS 活性基盤といえる。

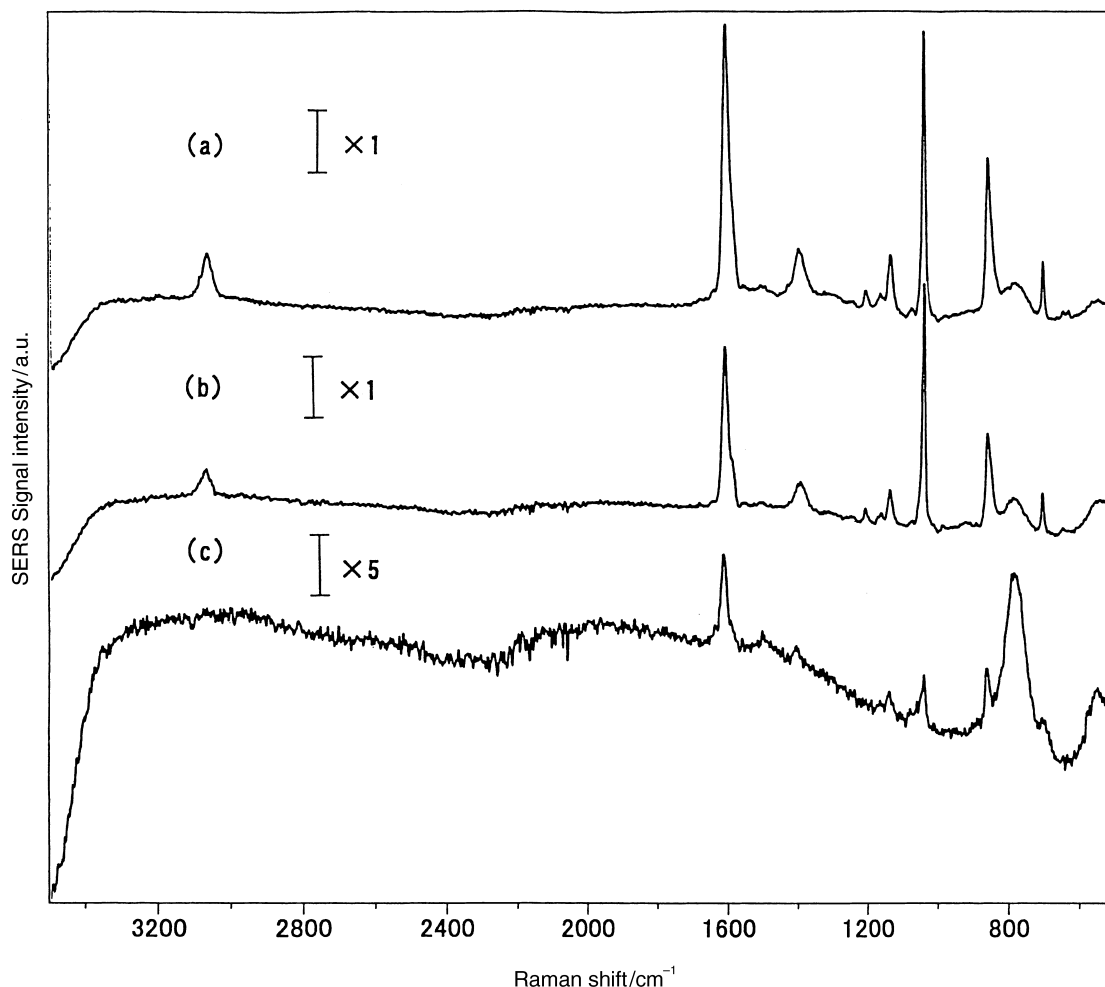


Fig. 2 SERS spectra of nicotinic acid under the existence of silver powder
(a) 1.0×10^{-2} M, (b) 1.0×10^{-3} M, and (c) 1.0×10^{-4} M

3・2 ピーク強度の濃度依存性

1020 cm^{-1} 付近のピリジン環の息つき振動 (breathing mode) のピーク強度と濃度との関係を Fig. 3 に示す. Fig. 3 では, 4.0×10^{-3} M 以上の濃度領域では SERS 強度が一定なのに対して, 4.0×10^{-3} M 以下領域では SERS 強度が減少していく様子がよく分かる. このことから, 定量範囲は決して広くはないが, 微量濃度の分子を定量することも可能といえる. また, 大西ら⁴⁾の研究によると, 金コロイドを用いて NIR-SERS を測定すると, Fig. 3 に似たような濃度と SERS 強度の関係が得られ, これと, 可視・紫外吸収スペクトルから算出した分子の吸着量を比較すると, SERS 強度と吸着量の一致が見られた. このことから, 今回得られた SERS 強度から, 銀粉に対するニコチン酸の飽和吸着量はおおよそ 4.0×10^{-3} M と推察され, その以上の濃度では, 2 層以上の吸着もしくは吸着を起こしていないと考えられる.

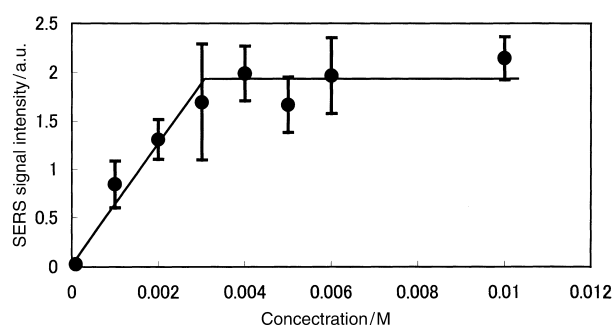


Fig. 3 The relation between SERS signal intensities and the concentrations for nicotinic acid

3・3 1600 cm^{-1} 付近のバンド

Pal ら⁵⁾や Barthelems ら⁶⁾によって, 含ピリジン環化合物の SERS スペクトルの帰属はなされている. しかしながら, SERS スペクトルにおいて, 含ピリジン環化合物の 3 位置換体に特異的な問題について取り上げた文献は見当たらない. その特異的な問題とは, 1600 cm^{-1} 付近のバンド

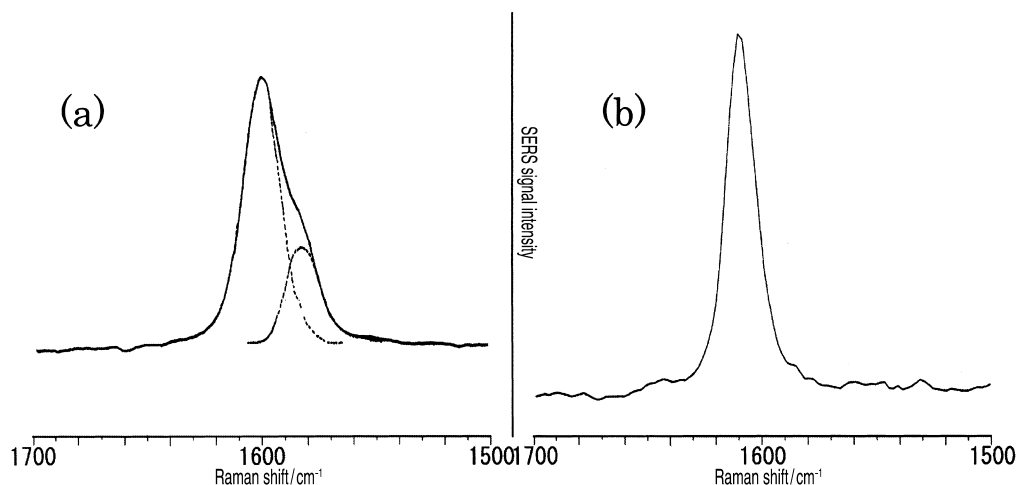


Fig. 4 Example of curve resolving for the 1600 cm^{-1} bands
(a) nicotinic acid, (b) isonicotinic acid

Table 1 The relation between concentrations and area-intensities for nicotinic acid

Concentration/ M	Area intensity (A)/a.u.	Area intensity (B)/a.u.	I_{rel1}
1.0×10^{-2}	56.4	33.2	1.7
6.0×10^{-3}	19.1	16.8	1.1
5.0×10^{-3}	15.0	12.3	1.2
4.0×10^{-3}	24.1	22.8	1.1
3.0×10^{-3}	65.0	46.7	1.4
2.0×10^{-3}	5.1	7.0	0.7
1.0×10^{-3}	8.9	3.9	2.3

I_{rel1} : Intensity data (A) relative to intensity of the band near 1020 cm^{-1} (B).

Table 2 The relation between concentrations and area-intensities for isonicotinic acid

Concentration/ M	Area intensity (A)/a.u.	Area intensity (B)/a.u.	I_{rel2}
1.0×10^{-2}	9.0	9.6	0.9
6.0×10^{-3}	16.8	17.2	1.0
5.0×10^{-3}	20.9	24.4	0.9
4.0×10^{-3}	6.2	6.8	0.9
3.0×10^{-3}	8.8	10.0	0.9
2.0×10^{-3}	29.9	45.3	0.7
1.0×10^{-3}	2.7	3.1	0.9

I_{rel2} : Intensity data (A) relative to intensity of the band near 1020 cm^{-1} (B).

Table 3 The relation between concentrations and area-intensities for nicotinamide

Concentration/ M	Area intensity (A)/a.u.	Area intensity (B)/a.u.	I_{rel3}
1.0×10^{-2}	8.4	3.3	2.5
8.0×10^{-3}	14.9	5.7	2.6
7.0×10^{-3}	12.2	4.3	2.8
6.0×10^{-3}	10.4	4.1	2.5
4.0×10^{-3}	8.6	3.3	2.6
3.0×10^{-3}	7.2	4.9	1.5

I_{rel3} : Intensity data (A) relative to intensity of the band near 1020 cm^{-1} (B).

にショルダーが見られるということである。上述の著者らは、 1600 cm^{-1} 付近のバンドはピリジン環の伸縮振動と帰属しているのみで、このショルダーバンドについて論述した文献は見当たらない。Fig. 4 にニコチン酸及びイソニコチン酸について 1600 cm^{-1} 付近の NIR-SERS スペクトルを示す。このようなバンドの数の増大は、これらの置換基を

含む 4 置換体については全く見られないことであり、3 置換体に特有な現象である。上に述べた現象は、3 置換体の場合、本来 1 本であったピリジン環の伸縮振動のバンドが、なんらかの原因により 2 本に分裂したものと解釈するのが自然であると思われる。このような考え方の妥当性を SERS 強度の比を用いて考えてみようと思う。測定する試料が同じでも、測定ごとに強度値が違ってくるが、そのスペクトル中でのピークの強度比はほぼ一定である。このことを拡大すると、構造異性体において、各異性体内でのスペクトルの強度比どうしの割合が近ければ、類似のものに起因するピークであると考えられる。

1600 cm^{-1} の面積強度を (A)、 1020 cm^{-1} のピリジン環の息つき振動 (breathing mode) の面積強度を (B) とし、各試料の相対面積強度を $I = \{(A)/(B)\}$ とすると、Table 1 ~ 4 のようになる。そして、ニコチン酸とイソニコチン酸の相対面積強度を比較すると、Fig. 5 のようになる。

ところで、このようなバンドの分裂は何に起因するのだろうか。この問題については、赤外吸収スペクトル法によって、*m*-二置換ベンゼンの CH 面外変角振動における

Table 4 The relation between concentrations and area-intensities for isonicotinamide

Concentration/ M	Area intensity (A)/a.u.	Area intensity (B)/a.u.	$I_{\text{rel}4}$
1.0×10^{-2}	6.5	4.1	1.6
8.0×10^{-3}	9.7	6.4	1.5
7.0×10^{-3}	11.3	6.6	1.7
6.0×10^{-3}	7.0	4.4	1.6
4.0×10^{-3}	7.3	3.5	2.1
3.0×10^{-3}	6.2	3.3	1.9

$I_{\text{rel}4}$: Intensity data (A) relative to intensity of the band near 1020 cm^{-1} (B).

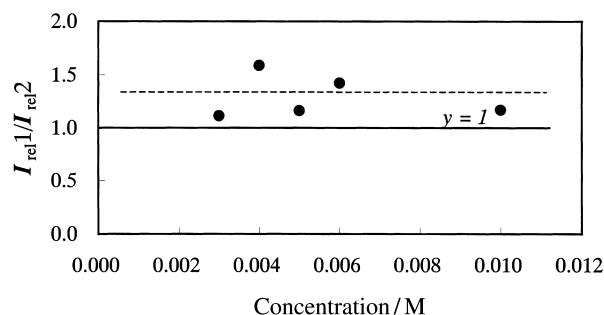


Fig. 5 The comparison of the relative area intensity of the substitution of 3 and 4 position of pyridine ring

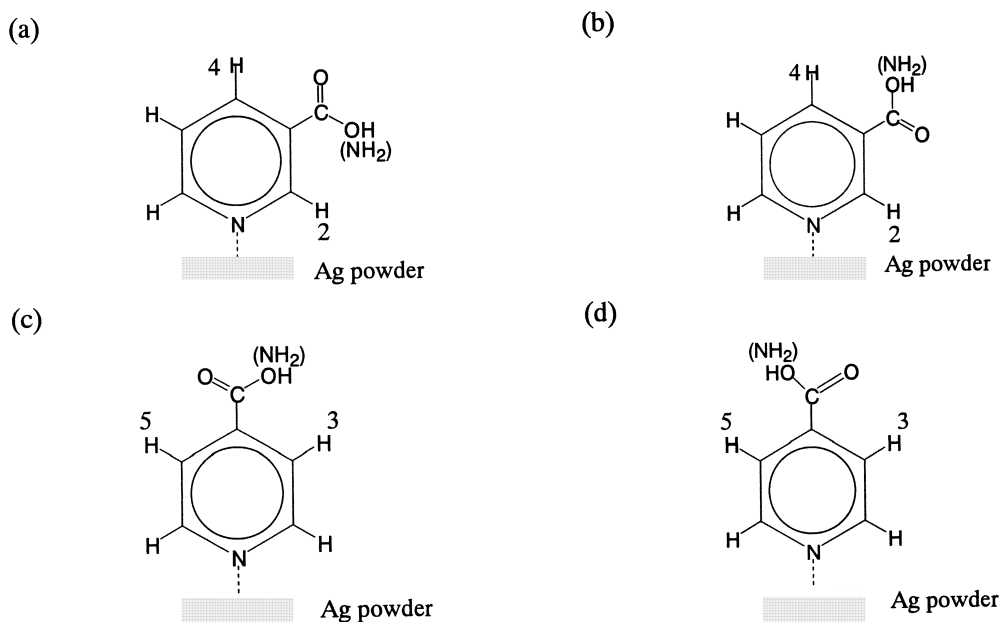


Fig. 6 The assumed structure models of adsorbed molecules on silver powder
(a), (b) nicotinic acid (nicotinamide); (c), (d) isonicotinic acid (isonicotinamide)

吸収帯の分裂に関する樋口ら⁷⁾⁸⁾の考察から類推して、次のような定性的解釈が可能である。すなわち、例えばニコチン酸の場合を例にとると、この化合物は Fig. 6 に示すような二つの立体配座をとり得る。そして、Fig. 6 に示されたニコチン酸の NIR-SERS スペクトルは、このような二つの平衡形が存在するために、本来 1 本であるべきバンドが 2 本に分裂するものと解釈できる。このような事情がピリジン環の伸縮振動のバンドの分裂という現象となって現れるのは、Fig. 6 において 3 位及び 4 位の置換基が回転することから、ニコチン酸、イソニコチン酸それぞれの場合について (a), (b), (c) 及び (d) のように考えられ、(a) 及び (b) の場合を考えてみると、2 位の水素原子と 4 位の水素原子ではピリジン環の窒素原子と OH に囲まれているもの (a) と、ピリジン環の窒素原子と O に囲まれているもの (b) となっており、2 位と 4 位の水素

原子は近似的にも力学的にも等価とはいえない。逆に、(c) 及び (d) において銀粉に吸着したイソニコチン酸は、吸着した場所を軸に回転をされると考えられることから、3 位及び 5 位はどちらの水素原子も等価と考えてよい。この環境の違いにより生じる 3 位置換体の配座異性が 1600 cm^{-1} のショルダーにつながってくると考えられる。つまり、置換基の両側の異質な水素原子と置換基との相互作用が、置換基の立体配座によって異なるため、それぞれの平衡形に対応する基準振動のエネルギー固有値に差が生じ、その結果、バンドの分裂が観測されたものと推察される。今節の初めに述べた帰属は、このことを支持しており、つまり、ショルダーは配座異性の存在が環を構成する振動に影響を与えることにより、振動形自体が変化を起こしていない程度の影響を与えるものと考えられ、同じ振動モードを扱っていると考えられる。

4 結 論

(1) 試料溶媒と銀粉を混合させ、蒸発させた後でラマンを測定すると、SERSを確認できた。また、その強度は低濃度試料の検出及び定量には十分の強度であって、約 10^3 倍の増強であった。このことにより、銀粉がSERS活性基盤として利用可能であることを見いだした。

(2) ニコチン酸のSERS強度の濃度依存性を調べたところ、 $3.0 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ M 程度までは直線的に上がっていくが、それ以降は横ばいとなる。これは銀粉の飽和吸着量に達したと考えられる。

(3) 1600 cm^{-1} 付近のピークは類似のモードに起因するものであると考えられ、ショルダーの原因は3位置換体による立体配座の差異に基づく。同様の結果はニコチンアミド、イソニコチンアミドの2種の構造異性体についても得られた。

(2002年9月, 日本化学会第82秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) S. H. Hyouk, W. H. Sang, H. K. Chang, K. Kwan: *Langmuir*, **16**, 1149 (2000).
- 2) S. Nie, N. Yu: *J. Raman Spectrosc.*, **22**, 489 (1991).
- 3) F. Ota, S. Higuchi, Y. Gohshi, K. Furuya, M. Ban, M. Kyoto: *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 849 (1997).
- 4) 大西哲雄, 樋口精一郎, 合志陽一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 1005 (1998).
- 5) T. Pal, V. Anantha Narayanan, D. L. Stokes, T. Vo-Dinh: *Anal. Chim. Acta*, **368**, 21 (1998).
- 6) J. Barthelems, W. Plieth: *Electrochim. Acta*, **40**, 2487 (1995).
- 7) 樋口精一郎, 合田 譲, 田中誠之, 鎌田 仁: 日本化学雑誌, **92**, 670 (1971).
- 8) 樋口精一郎, 田中誠之, 石川秀徳: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **25**, 328 (1976).

要 旨

本研究では、市販の銀粒子を用いて簡便に近赤外励起フーリエ変換-表面増強ラマン散乱 (FT-SERS) スペクトルを得る方法を示した。この方法を用いて、置換位置の異なる2種類の構造異性体のピリジン系試料を用いて、近赤外領域において希薄溶液のSERSスペクトルの測定を行った。この方法によって得られスペクトルは通常のラマンスペクトルにより得られたものの約 10^3 倍の増強であり、定量を可能にするには十分の強度であった。更に構造化学的に新しい知見を得ることを目的とし、得られたスペクトルの 1600 cm^{-1} 付近の測定試料による信号波形の違いを強度的に評価を行った。その結果、3位置換体の配座異性が 1600 cm^{-1} のショルダーを起こす主な原因と考えられ、ショルダーは配座異性の存在が環を構成する振動の振動形自体が変化を起こさない程度の影響を与えるものと考えられた。