

福岡工業大学 機関リポジトリ

FITREPO

Title	Agコロイド水溶液を使用するウラシル, フタラゾン, 2,3-ジヒドロ キシキノキサリン, 及びフタル酸ヒドラジドの表面増強ラマン散乱
Author(s)	大崎 知恵
Citation	福岡工業大学研究論集 第40巻第2号 P251-P254
Issue Date	2008-2
URI	http://hdl.handle.net/11478/951
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

Ag コロイド水溶液を使用するウラシル, フタラゾン, 2,3-ジヒドロキシキノキサリン, 及びフタル酸ヒドラジドの表面増強ラマン散乱

大 崎 知 恵 (機能材料工学専攻)
久 家 裕 貴 (機能材料工学専攻)

Surface-enhanced Raman Scattering of Uracil, Phthalazone, 2,3-dihydroxyquinoxaline and Phthalic Hydrazide with Ag Colloidal Solution

Tomoe OSAKI (Functional Materials Engineering, Graduate School of Engineering)

Yuuki KUGE (Functional Materials Engineering, Graduate School of Engineering)

Abstract

Surface-enhanced Raman scattering(SERS) spectra of azine compounds, uracil, phthalazone, 2, 3-dihydroxyquinoxaline and phthalic hydrazide in Ag colloidal solution are observed. Energies corresponding to models for the molecules adsorbed on the Ag colloidal particles are calculated. Stabilization energies show that these molecules are indeed adsorbed on the Ag colloidal surfaces. Diluted solutions of these molecules are added to the Ag colloidal solution, and it is examined to what extent of dilution the Raman bands can be observed. It is experimentally clarified that the azine compounds can be detected in such dilute solutions at concentrations of about 2×10^{-6} mol/l, by observing the Raman bands of SERS spectra using Ag colloidal solution.

Keywords: *azine compounds, silver colloidal solution, SERS spectra, Raman spectra*

1. 緒言

コロイド粒子表面上における表面増強ラマン散乱(SERS)現象は, Creighton らによってピリジンについて最初に研究された¹⁾。

我々は, 銀コロイド溶液を用いてピリジン及びピリジン誘導体の SERS スペクトルを観測し, 計算プログラムによる基準振動数やエネルギーの計算から, それらの分子がどのような吸着構造をとるかについて検討してきた^{2,3)}。

また, 種類及び作成条件の異なる金属コロイド溶液

を作成して, どのような場合に, よりシャープで強度の強い SERS スペクトルが得られるかの検討をしてきた。コロイド粒子の形状の観察を行い, γ -ピコリンについて得られた SERS スペクトルと比較検討した結果, 大きなコロイド粒子が多く存在しているコロイド溶液の場合に, よりシャープで強度の大きい SERS スペクトルが得られることが分かってきた⁴⁾。

本研究では, 環内にN原子を2個含むジアジン類の誘導体のうちヒドロキシ基をもつ化合物に着目し, それらが SERS 現象を示すかどうかを観測することを目的とした。またそれらの化合物を極めて低濃度としたとき, どの程度の濃度まで SERS スペクトルが観測されるかを調べ, SERS 現象を利用する技法が分子の高感度検出に役立つかどうかに関する基礎的なデータ

を得ようとした。

一方、*ab initio* 法によりエネルギー計算を行って、その計算結果から、分子がコロイド粒子表面への吸着によって安定化するかどうか、すなわち、吸着がおこると考えることの妥当性について考察を行った。

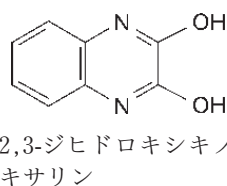
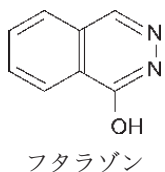
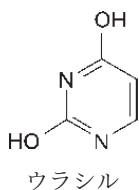
2. 実験

2.1 試薬

銀コロイド水溶液調製の試薬として、硝酸銀及び水素化ホウ素ナトリウムを使用した。硝酸銀（試薬一級）は片山化学工業株式会社から、水素化ホウ素ナトリウム（有機合成用）は関東化学株式会社から購入した。

試料分子のウラシル、フタラゾン、2,3-ジヒドロキシキノキサリン、及びフタル酸ヒドラジドは、いずれも東京化成工業株式会社から購入して使用した。

測定試料の、それぞれの分子構造を次に示す。（ここでは、すべてエノール型で示している。）



2.2 銀コロイド溶液の調製

実験に使用する銀コロイド溶液は P. C. Lee ら⁵⁾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水溶液で還元することによって調製した。

手順は前報²⁾に示したとおりである。

2.3 ラマン及び SERS スペクトルの測定

ラマンスペクトル及び SERS スペクトルの測定には、顕微レーザーラマン分光システム UVR-R2MO を用いた。この分光システムはマイクロ及びマクロの測定

ができるように光学系が組まれている。

Ar⁺イオンレーザー-stabilite 2017-06S (Spectra-Physics 社) を励起光源として使用して、488nm で励起した。小型分光器 TRIAX320 と液体窒素冷却 CCD 検出器、及び高分解能回折格子型分光器 SPEX 1250M とフォトンカウンティング検出器ユニット MODEL SR400 を使用して、測定プログラムとの組み合わせにより、高分解能のラマン測定を行った。

ラマンスペクトルは、試料を測定位置にセットし常温で通常法により測定を行った。CCD 検出器を使用した仮測定でレーザー照射位置を調節後、1250M 分光器でマクロ測定を行った。

SERS スペクトルは作成した銀コロイド溶液に試料を加えて測定位置にセットし直ちにラマンスペクトルの測定を行うことによって得た。

また、希薄な試薬溶液を調製して、SERS スペクトルを観測し、どの程度まで希釈した水溶液においてそれぞれの試料分子が検出できるかの限界を調べた。

2.4 エネルギーの計算

吸着していない場合よりも吸着した場合にエネルギーの安定化がおこるかどうかを、Gaussian03 計算プログラムを使用して密度汎関数法による計算から調べた。すなわち、試料分子のみの全エネルギーと銀粒子の全エネルギーの和を、銀粒子に吸着した分子を想定した付加体（吸着種モデル）の全エネルギーと比較して、吸着の安定化エネルギーの値を得た。

3. 結果と議論

3.1 ラマン及び SERS スペクトル

測定されたウラシルのラマン及び SERS スペクトルを Fig. 1 に示した。

Fig. 1 上部のスペクトルは銀コロイド溶液中で測定されたウラシルのスペクトル、下部のスペクトルは上と同濃度のウラシルの水溶液について測定されたラマンスペクトルである。

水溶液中のスペクトルには振動バンドらしいものは観測されなかったのに対し、銀コロイド溶液中でのスペクトルには明瞭な振動バンドが観測された。このことから、ウラシルは銀コロイド溶液中で SERS 現象を示すといえることがわかった。

また、SERS スペクトルについて通常のラマンスペクトルと比較すると、ラマンバンドのシフトが観測さ

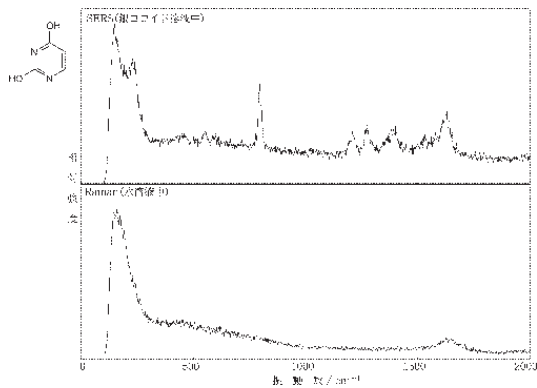


Fig. 1 ウラシルのラマン及びSERSスペクトル

れた。このことから、銀コロイド上にウラシル分子がN原子あるいはO原子で、またはN原子とO原子の両方で吸着していることが考えられた。

Fig. 2に、銀コロイド溶液中のフタラゾンのスペクトル及び同濃度の水溶液のラマンスペクトルを示した。また、2,3-ジヒドロキシキノキサリン及びフタル酸ヒドラジドについて同様に観測されたスペクトルを、Fig. 3及びFig. 4にそれぞれ示した。

Fig. 2, Fig. 3, 及びFig. 4から、フタラゾン, 2,3-ジヒドロキシキノキサリン, フタル酸ヒドラジドのそれぞれが、ウラシルの場合と同様に、銀コロイド溶液中でSERS現象を示していることが明らかである。

また、これらのSERSスペクトルを、別に測定した通常のラマンスペクトルと比較すると、バンドシフトが観測された。このことから、これらの分子は、銀コロイド上にN原子あるいはO原子で、またはN原子とO原子の両方で吸着していると考えられる。

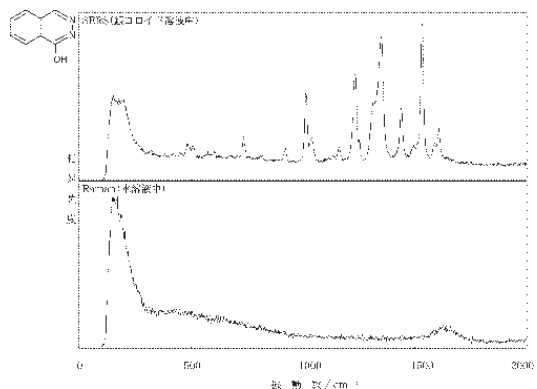


Fig. 2 フタラゾンのラマン及びSERSスペクトル

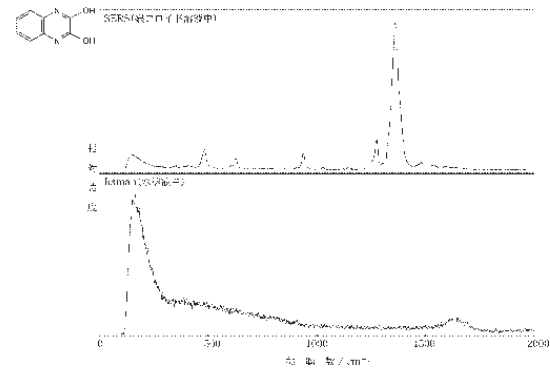


Fig. 3 2,3-ジヒドロキシキノキサリンのラマン及びSERSスペクトル

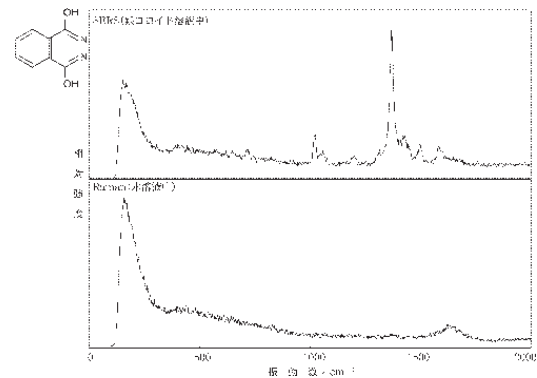


Fig. 4 フタル酸ヒドラジドのラマン及びSERSスペクトル

3. 2 吸着による安定化エネルギー

それぞれの試料分子についての吸着モデルに関するエネルギー計算から得られた安定化エネルギーの値は、ウラシルの場合-137.3kJ/molであり、フタラゾンの場合は-142.2kJ/molであった。また、2,3-ジヒドロキシキノキサリンでは-119.7kJ/mol, フタル酸ヒドラジドでは-140.9kJ/molであった。

いずれの分子も、銀コロイドに吸着した方がエネルギー的に安定化されていることが確かめられた。

3. 3 希釈した試料溶液の測定

希釈した溶液でもある程度の量を銀コロイド溶液に加えると、シャープなSERSスペクトルが観測された。

Fig. 5及びFig. 6は、観測されたスペクトルにSERS現象が見られた希釈範囲を示す図である。図では、縦軸に希釈率を横軸に試料の添加量をとった。SERSによって検出される範囲は、図中の破線より右

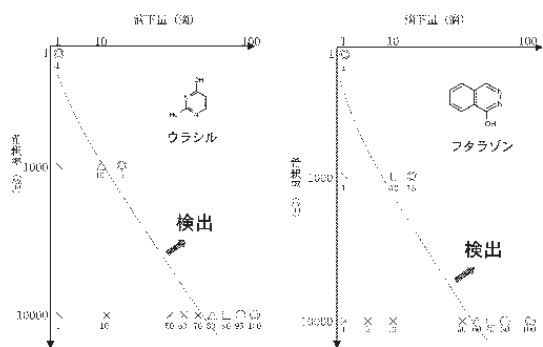


Fig. 5 SERS スペクトルによる希薄溶液試料の検出 (ウラシル及びフタラゾン)

- ◎ : スペクトル 優良
- : スペクトル 良
- : スペクトル 可
- △ : バンドが現れ始めた程度
- × : バンドが観測できない

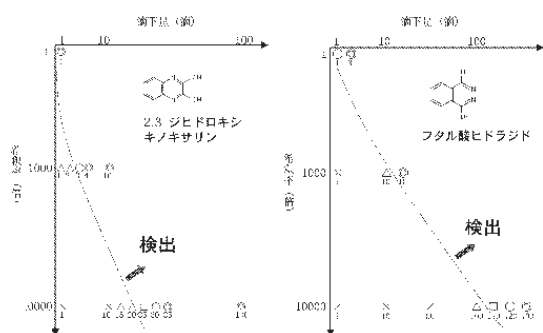


Fig. 6 SERS スペクトルによる希薄溶液試料の検出 (2,3-ジヒドロキシキノキサリン及びフタル酸ヒドラジド)

- ◎ : スペクトル 優良
- : スペクトル 良
- : スペクトル 可
- △ : バンドが現れ始めた程度
- × : バンドが観測できない

方の領域で示される。

検出できる最も低い試料濃度は、ウラシルの場合は約 $2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、フタラゾンでは約 $1.85 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、2,3-ジヒドロキシキノキサリンでは約 $0.75 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、フタル酸ヒドラジドでは約 $2.25 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ であることがわかった。

4. まとめ

本研究では、アジン化合物(ウラシル、フタラゾン、

2,3-ジヒドロキシキノキサリン及びフタル酸ヒドラジド)に着目して、銀コロイド溶液を使用してラマンスペクトルを観測しこ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た。また、これらの化合物の水溶液を希釈して極めて低濃度となるように調製し、SERSスペクトルによる検出が可能な範囲を調べた。一方、ab initio法によるエネルギー計算を行い、これらの分子が銀コロイド粒子表面に吸着した場合に安定化されることを確かめた。

実験と計算によって、これらの分子がいずれも明瞭なSERS現象を示すこと、それぞれの分子はN原子あるいはO原子で、または、N原子とO原子の両方で、銀コロイド粒子表面に吸着して安定化していることが分かった。また、これらの分子は、SERS法によって、約 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ の低濃度から検出できることが明らかになった。

なお、本研究の一部は、福岡工業大学「ハイテクリサーチセンター研究プロジェクト」の援助により実施した。

参考文献

- 1) J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75** (1979) 790.
- 2) 弘川研一郎, 神野義久, 吉川直志, 大崎知恵: 福岡工業大学研究論集, **35** (2002) 111-118.
- 3) T. Osaki, T. Yoshikawa, Y. Satoh and R. Shimada: *J. Raman Spectrosc.*, **36** (2005) 199-207.
- 4) 佐藤友祐: 福岡工業大学大学院工学研究科修士論文 (2004).
- 5) P. C. Lee and D. Meisel: *J. Phys.*, **86** (1982) 3391-3395.