

.....
 オリジナル (5)

光音響分光法によるシリカ粒子上のローダミン B の 電子スペクトルとその分布限界

金 崎 英 二

徳島大学工学部応用化学科 〒770 徳島市南常三島町 2 丁目 1 番地

(1972 年 2 月 2 日受理)

Photoacoustic Study of Rh B Dye on Silica Particles: Electronic Spectra and Determination for Depth of Distribution Limit

Eiji KANEZAKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokushima University
 2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima-ken 770

(Received February 2, 1987)

The photoacoustic spectra (PA spectra) of Rhodamine B dye adsorbed on silica particles (Rh B/SiO₂) have been measured in the wavelength region of 300-700 nm. The spectral shape resembles the absorption spectrum of Rh B aqueous dilute solution although less than 9 nm shifts of maxima to the high energy side are observed in the PA spectra. This similarity suggests that Rh B molecules on silica particles are as highly dispersed as those in the solution. The reasons for a slight difference in band shape are considered between the PA spectrum and the diffuse reflection spectrum of Rh B/SiO₂. When the modulation frequency of light for excitation is increased some unknown species being adsorbed very near to the surface of silica particles are detected in the PA spectra in the wavelength region of 600-700 nm. The ratio of the PA signal height at the maximum of Rh B ($\lambda=545$ nm) to that at the surfactant's band above ($\lambda=700$ nm) is plotted vs. the thermal diffusion length. This analysis indicates that Rh B dye molecules are distributed within the depth of 64 μ m from the surface of silica particles.

1. 緒 言

光音響分光法 (Photoacoustic Spectroscopy, PAS) は、物質が光励起された直後に無輻射的に失活する際放出する熱の多寡を測定する分光法であり、励起波長を掃引する事によって得られる光音響スペクトルは、選ばれた条件下で吸収スペクトルに一致する。この分光法は、従来、気体がその主な研究対象であったが、近年、凝縮系への応用が盛んとなった。その中でも、吸収スペクトルを直接測定できない粉末試料では、後述の様に、反射スペクトル法をしのぐ有効性が期待できる¹⁾。

Rosencwaig と Gersho によると、光音響スペクトル

が吸収スペクトルと一致するのは試料が光学的に透明な場合に限るとされている²⁾。しかし、固体は密度が高く、一部の単結晶や薄膜を除いて光を通さない。この点を解決する為、既に幾つかの試みがなされている³⁾が、その中でも成功を収めているのは、白色基質上に試料を分散させるという方法である。この方法により試料は基質表面上に薄く広がり、微視的な光学的透明さが実現できる。又、基質の高い光学的反射率により、基質の光吸収に帰因する光音響信号による妨害を抑える事ができる。

本研究ではシリカ (SiO₂) 粉末を基質とし、赤色色素ローダミン B (Rh B) を吸着させた粉末試料 (Rh B/SiO₂) を調製し、Rh B 吸着固体の光音響スペクトルを測定した結果、Rh B 水溶液類似のスペクトルが得られた。

第 6 回表面科学講演大会 (1986 年 12 月 4, 5 日) にて発表。

PAS では、固体中の熱の拡散速度が遅い事を利用して試料の深さ方向の分布を知る事ができる。Kirkbrightらは、光音響信号の位相遅れを測定する事により、層状構造を持つ試料中の個々の層の厚みを測定している^{3,4a)}。一方、多孔性粒子表面に吸着した物質は、反応活性や構造等の点で極めて興味深い対象である。その際、吸着質は表面から様々の深さの孔 (pore) 中に存在すると考えられるが、深さ方向の分布について知る事はこれ迄困難であった。PAS による多孔性粒子上の吸着物質についての研究は、基礎研究例も少なく、又理論的にも十分に説明されていないが^{4b)}、その定量性に注目した分析化学への応用研究は活発に行われている^{4c)}。

本研究では、この様な系に対する従来からの理論の有効性を検討する目的で、Rosencwaig らの理論²⁾に基づき、Rh B/SiO₂ の光音響スペクトルの、励起光変調周波数への依存性を検討した結果、Rh B はシリカ表面から 64 μm の深さに迄分布していると結論した。

2. 実 験

Rh B, シリカはそれぞれ日本感光色素製試薬 (純度 99.999%) 及び和光純薬製試薬 (WAKOGEL B-O) を用いた。試料の調製に際しては、Rh B (約 10 mg) を 2 回蒸留水中 (40 ml) に完全に溶解した中に、シリカ粉末 (約 0.1 g) を分散させ、一夜かくはん後、この懸濁液を遠沈 (1000 rpm で 10 分間) し、上澄み液を捨てた後、余分の Rh B を除く為蒸留水 (約 40 ml) を加えて再度かくはん、遠沈し上澄み液を捨てた。得られた沈でん物を風乾後、約 50°C で加熱乾燥し、スペクトル測定用試料 (Rh B/SiO₂) とした。

こうして得た赤色粉末の一部を蒸留水中に分散させて Rh B を水中に溶出させ、遠沈後上澄み液の吸収スペクトルを測定した。このスペクトルと、別に高純度試薬から直接調製した Rh B 水溶液の吸収スペクトルとはよく一致し、試料調製の際に Rh B は何ら変化していない事を確認した。又、溶出液の吸収スペクトル中、波長 554 nm での吸光度から求めた試料中の Rh B の吸着量はシリカ 1 g 当たり $1.24 \times 10^{-6} \text{ mol}$ であった。BET 法により求めたシリカの比表面積は $3.76 \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、結局 Rh B/SiO₂ 粉末中シリカ粒子上の Rh B 1 分子当たりの占有面積は、 $5.04 \times 10^2 \text{ nm}^2$ であった。比表面積の測定には、カルロ・エルパ社製 SORPTOMATIC MOD. 1800 表面積測定装置を、紫外可視吸収スペクトルの測定には島津製作所製 UV-3000 分光光度計を、又、反射スペクトルの測定には同所製 UV-390 反射ス

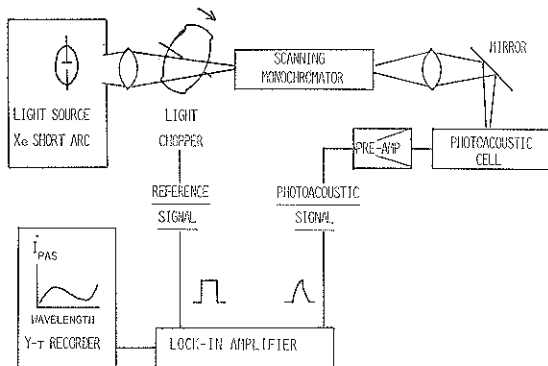


Fig. 1 Typical experimental setup of photoacoustic spectroscopy (PAS).

ペクトル測定装置付分光光度計を用いた。

光音響スペクトル測定に用いた自作装置の概要を Fig. 1 に示す⁵⁾。光源は 500 W キセノン灯 (ウシオ電機製) であり、励起光の変調周波数は可変である。光音響セルは非共鳴型で、内容積は約 0.8 cm³ である。信号の検出には小型マイクロホン (たとえば、ソニー製 ECM-150) を用い、その出力はロックインアンプ (NF 回路ブロック製 NF-574 A) で位相検波した。分光器は島津ボシュロム 338625 回折格子型分光器を改造したもので、掃引範囲は 300~700 nm である。光音響スペクトル測定に先立ち、光音響信号強度の励起光強度への依存性を調べた結果、用いた実験条件下では光音響信号強度は励起光強度に比例する事を確認した。分光器の波長校正には、He-Ne レーザーの発振線 (632.8 nm) 及び低圧水銀灯の輝線を用いた。分光器のスリット幅は約 10 nm である。

試料の顕微鏡写真は、日本光学製 AFX-II 光学顕微鏡を用いて撮影した。

3. 予 備 知 識

Rosencwaig と Gersho によれば、光学的に透明な試料において、その光音響信号強度 $P(\lambda, \omega)$ は近似的に (1) 式で与えられる²⁾。

$$P(\lambda, \omega) \propto C \cdot \alpha(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot A(\omega) \quad (1)$$

ここで、

λ : 波長 (入射光), C : 定数, $\alpha(\lambda)$: 試料の光吸収係数, $I_0(\lambda)$: 試料への入射光強度, $A(\omega)$: 励起光変調角周波数 ω に依存する量

である。これらの諸量のうち、 $I_0(\lambda)$ は用いる光源、分光器等の光学系の分光特性によって定まる量である。 $I_0(\lambda)$ による $P(\lambda, \omega)$ の励起波長依存性を補償する為に、本研究では常法に従い、炭素微粉末の光音響スペクトルを測定した。 $A(\omega)$ は試料の熱的性質によって定まる量で

* この方法を発展させた方法として、励起光に対する光音響信号の時間遅れを直接検出する方法が提案されている⁶⁾。

ある。Rh B の光励起に引き続いて起こる無輻射的失活によって生じる熱は、シリカ粉子内部を伝播し、試料表面まで拡散する。その後、この熱は、セル内気相中へ音波としてふく射される。従って、 $A(\omega)$ は熱拡散方程式を解く事によって得られる量であるが、それによると、粒子表面から次式で与えられる熱拡散長 μ (thermal diffusion length) に等しい深さより表面に近い地点で発生した熱のみが光音響信号発生に寄与する。

$$\mu = \left(\frac{k}{\pi \rho C_0} \right)^{1/2} f^{-1/2} \quad (2)$$

ここで k : 試料の熱伝導率, f : 励起光の断続周波数,
 ρ : 試料の比重, C_0 : 試料の比熱

である。その際、Rh B はシリカ粒子上極めて疎に分布するから、試料中の熱伝導はシリカ粒子の熱的性質によって決まると考えてよいであろう。

そこで、(2)式中の f を小さくすると、 μ は大きくなり、シリカ表面でより深い孔中に存在する Rh B からの光音響信号が検出できる (領域 A)。 μ を更に大きくすると、 μ は Rh B のシリカ粒子上での分布の深さの最大値を超える。この領域では、 μ を大きくしても、もはや、その様な深い所には Rh B は存在せず、従って Rh B からの光音響信号は新たに加わず、光音響信号強度は一定となる (領域 B)。従って、これら二つの領域 A、B の境界における μ の値は、Rh B の分布する深さの限界 (最大値) を与えると考えられる。

4. 結果及び考察

4.1 Rh B/SiO₂ の光音響スペクトル

Fig. 2 に Rh B/SiO₂ 粉末の光音響スペクトルを、Fig. 3 に Rh B 水溶液の吸収スペクトルを示す。これら 2 つのスペクトルのうち、前者は波長 545 nm に可視部最大の吸収帯 (図中矢印) を有し、510 nm に肩を、又、400, 350 nm 付近に小さな極大を有する。一方、後者ではそれらに対応して、554 nm (図中矢印)、及び

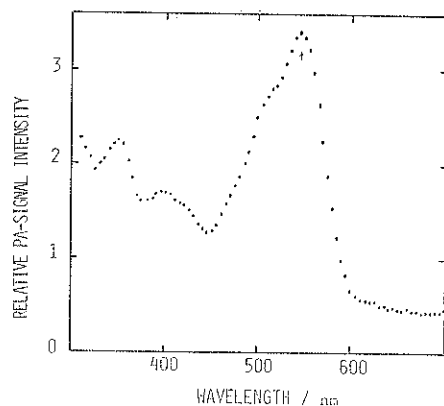


Fig. 2 Photoacoustic spectrum of Rh B/SiO₂ powder at $f=1.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, where f represents the modulation frequency of light for excitation.

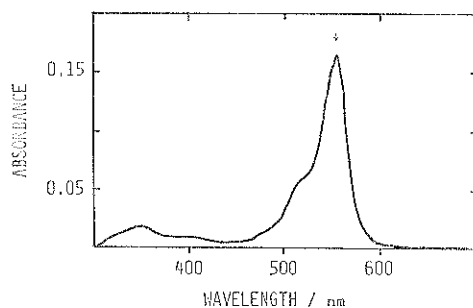


Fig. 3 Absorption spectrum of Rh B aqueous solution, $C=6.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

515, 405, 354 nm にそれぞれ極大が観測される (Table 1)。この様に、光音響スペクトル中の極大位置が、吸収スペクトル中の極大位置に比べやや短波長シフト (<9 nm) しているものの、両スペクトルは全体としてよく似たスペクトルである。

前述の様に、基質の比表面積と Rh B の吸着量から、

Table 1 Location of Band maxima of Rh B/SiO₂ powder and Rh B aqueous solution.

Sample	Wavelength/nm ^{1*}				Method
	1	2	3	4	
Rh B/SiO ₂ Powder	545 (sr) ^{2*}	510 (sh) ^{2*}	400 (br) ^{2*}	350 (w) ^{2*}	PAS
Rh B AQ, Solution ^{4*}	554 (5.04) ^{3*}	515 (sh) ^{2*}	405 (br) ^{2*}	354 (3.90) ^{3*}	ABS ^{5*}

^{1*} Band maxima are numbered from the long wavelength side; ^{2*} sr: strong, sh: shoulder, br: broad, and w: weak; ^{3*} log ϵ ; ^{4*} $C=6.23 \times 10^{-7} \text{ Mol dm}^{-3}$; ^{5*} Absorption spectroscopy

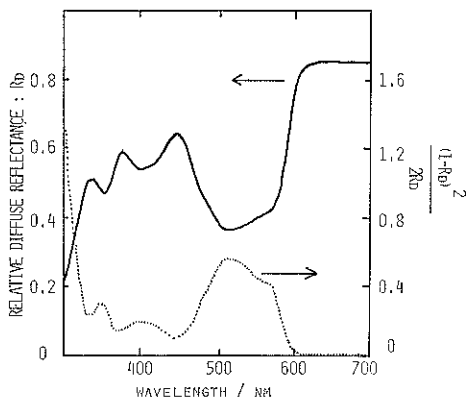


Fig. 4 Diffuse reflection spectrum of Rh B/SiO₂ powder with the white standard of BaSO₄ (solid line), and its corrected spectrum according to the Kubelka & Munk's equation (dotted line).

計算により求めた試料中の Rh B 分子の占有面積 ($5.04 \times 10^2 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) は、その分子構造から予想される値 ($< 1 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$) より著るしく大きい。この事は、シリカ粒子上での Rh B 分子の分布が全体として極めて疎である事を示しており、分子間の平均距離は大きく、従ってそれらの間に作用する相互作用は小さいと考えられる。一方、Table 1 中における希薄水溶液中では、一部会合体が生じるものの⁹⁾、単量体の吸収が強くあらわれており、全体としては単分子分散に近い状態と言える。この様に、一方は固体状態、他方は溶液状態ではあっても Rh B 分子の置かれた環境は、分子間相互作用という観点からすると、共通して小さいと結論でき、この事が Fig. 2, Fig. 3 中の両スペクトルの類似を生じたと考えられる。この事と、前述の、試料から水中へ溶出した Rh B の吸収スペクトルが、別に調製した水溶液の吸収スペクトルと一致する事とを考え合わせると、試料中の大部分の Rh B 分子とシリカ粒子表面との間には、吸着した Rh B 分子の構造や電子状態を大きく変える相互作用はないと結論できる。この事は、Ernst による光電流励起スペクトルの結果とよく一致する⁷⁾。

Fig. 4 に、BaSO₄ 粉末を標準物質とする、Rh B/SiO₂ 粉末の拡散反射スペクトルを示す。実線は測定値をそのまま表わし、点線は Kubelka と Munk の式より補正したスペクトルである⁹⁾。この補正したスペクトルを、Fig. 2 の光音響スペクトルと比較すると、おおむね一致しているが、細部で異なる。特に可視部のバンドは拡散反射スペクトルの方が幅広であり、短波長側に位置する極大の方が強度は大きい。この様に、光音響スペクトルと拡散反射スペクトルとが細部で異なる理由として、次

の2つが考えられる。

A. PAS では吸収された光エネルギーが分子内で転換されて生じた熱を測定しているのに対し、反射法では粒子による散乱光をも含めて測定している。従って、この光散乱に波長分散があると反射スペクトルにはそれが直接現われるが、光音響スペクトルは原理的にその影響はない。

B. 拡散反射スペクトルでは試料の分子吸光係数 ϵ が大きい波長域では、その反射強度が真の吸収と対応しなくなるとされている^{9,10)}。Rh B 水溶液中での吸収極大である波長 554 nm での $\log \epsilon$ は 5.04 (Table 1) と極めて大きい。その為、この吸収帯において、拡散反射スペクトルは、真の吸収強度を示さず、光音響スペクトルとの相違を生じたと考えられる。この事は、水溶液中での Rh B の紫外部の吸収極大の分子吸光係数は可視部の吸収極大の分子吸光係数と比べ小さい為、(波長 354 nm で $\log \epsilon = 3.90$, Table 1), そのスペクトル形は、両スペクトルでよく対応している事からも支持される。

このどちらがより確からしいかを断定する事はできないが、試料粒子の光学顕微鏡写真 (Fig. 7) に見られるシリカ粒子の径 (10~100 μm) からすると、可視域での光散乱には大きな波長分散は考えられない事から、B の可能性が高いと考えられる。

4.2 光音響スペクトルの励起光変調周波数依存性

Fig. 5 に、Rh B/SiO₂ 粉末の光音響スペクトルの励起光変調周波数 (f) 依存性を示す。図は波長 545 nm での強度を揃えて示した。図中見られる様に、周波数を変化させても 450~600 nm の波長領域での Rh B 特有の吸収帯の形は変化しない。先の理論によると、Fig. 5 中での周波数の違いは、熱拡散長の違いに相当するから、結局、Fig. 5 は、試料粒子の断層電子スペクトルの一種であると言える。従って、Fig. 5 中、545 nm を極大とする吸収帯の形が、周波数を変えてもほとんど変化しないのは、多様な吸着サイト中に分布する Rh B の電子状態がほとんど一様であるからと結論できる。

一方、高周波変調時のスペクトル中では、600~700 nm の波長領域での強度が増大している。励起光を高周波変調すると、低周波変調時と比べ、試料からの光音響信号は弱くなる事はよく知られている。この為、一般には、S/N が悪くなり、信号強度中、バックグラウンドの割合が大きくなり、スペクトルが全体的にかさ上げされた状態となり注意を要する。しかし、本研究においては、各周波数における波長 700 nm でのバックグラウンド信号強度は、Fig. 5 のスペクトル中、この波長におけるそれぞれの信号強度の 1/20 以下であった。従って、

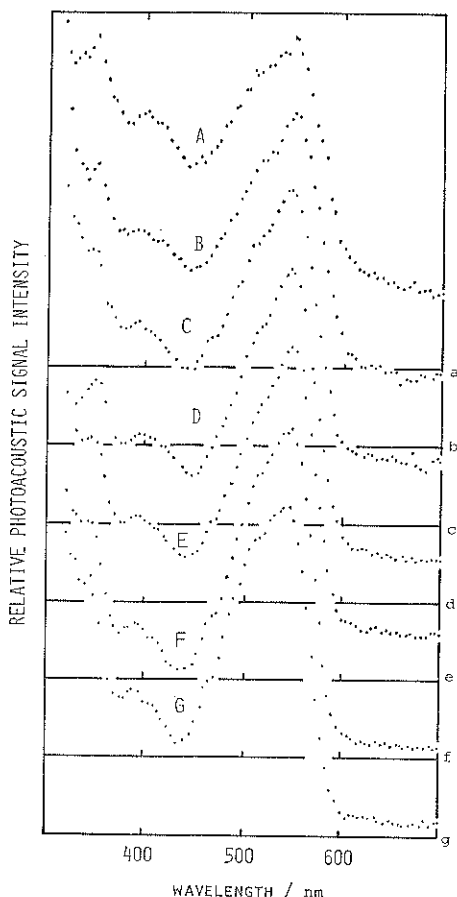


Fig. 5 Photoacoustic spectra of Rh B/SiO₂ powder with various values of modulation frequency of light for excitation: A: $1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, B: $5.9 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, C: $2.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, D: $1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, E: 66 s^{-1} , F: 5.6 s^{-1} , G: 2.2 s^{-1} . The zero line in the individual spectrum (A~G) is indicated by the small letter in the right side of each line.

Fig. 5 中高周波変調時に観測される信号強度の増大は、バックグラウンドによるものではないと断定できる。更に波長 700 nm での信号は熱拡散長が小さい場合に検出されており、この信号を生じる化学種は明確に同定できないものの、シリカ粒子表面から極めて近い位置にのみ存在すると結論できる。そこで、Fig. 6 に示す様に、波長 545 nm における正味の光音響信号強度 a と、波長 700 nm における光音響信号強度 b との比の値 b/a を、それぞれの変調周波数に対する熱拡散長*に対して目盛ると、測定点は、おおむね 2 本の直線上に乗る事がわかった。この 2 本の直線の交点の熱拡散長を μ_0 とする。

* $\rho = 2.66 \text{ g cm}^{-3}$, $C = 0.188 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $h = 2.2 \times 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を用いた¹⁾。

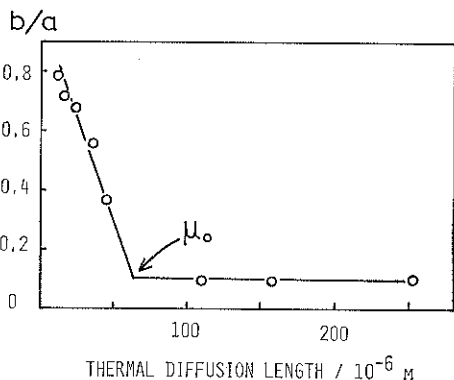
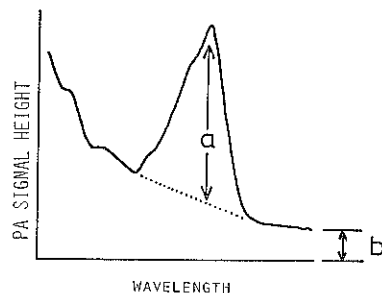


Fig. 6 Schematic illustration of photoacoustic spectrum of Rh B/SiO₂ powder (upper), and the dependency of b/a on the modulation frequency of light for excitation (lower). a , b , μ_0 ; see text.

$\mu \leq \mu_0$ の範囲での μ に対する b/a の負の傾きは、 μ が大きくなる程試料表面からより深く位置する Rh B からの光音響信号が検出される為 a は増加するが、 b は変化しない為であると考えられる。一方、 $\mu_0 \leq \mu$ の範囲では μ を大きくしても b/a は変化しない。この事は、この範囲では b 同様、 a も又変化しない事を示している。従って、Rh B はシリカ粒子表面から深さ μ_0 より内部には分布しないと結論できる。Fig. 6 より $\mu_0 = 64 \times 10^{-6} \text{ m}$ を得た。

この結果を更に考察する為、試料粉末を光学顕微鏡視野下で観察した。Fig. 7 は、倍率 100 倍の視野中 Rh B による着色が著しいシリカ粒子 (写真中央) の写真の一例である。Rh B は、二次粒子と思われる複雑な形状のシリカ粒子上に多く吸着されている。従って、先に求めた μ_0 は、この図に見られる様な、二次粒子上に存在する Rh B の、粒子深さ方向の分布の限界を求めたと考える事が妥当であろう。

5. 結 論

光音響分光法によりシリカ粒子上疎に吸着した Rh B の吸収スペクトルを測定し、次の結論を得た。

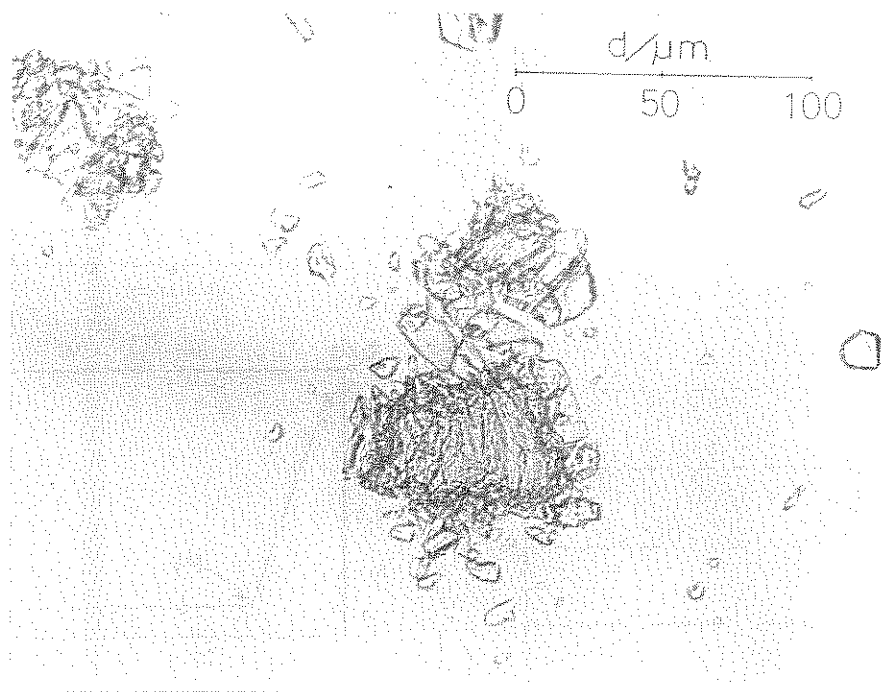


Fig. 7 Photograph of highly colored SiO_2 particle (center) in the microscopic view ($\times 100$) of Rh B/ SiO_2 powder.

A. Rh B はシリカ粒子表面上、表面から最大 $64\ \mu\text{m}$ の深さにまで分布する。

B. 細孔中の Rh B の電子状態は、それが位置する深さによらずほぼ一様であり、水溶液中の電子状態に類似する。

以上の結論のうち、A は他の方法では得難い結論であり、PAS による研究は、表面状態の更なる解明に大いに寄与すると思われる。

謝辞 試料の比表面積測定及び解析、光学顕微鏡写真の撮影、及び拡散反射スペクトルの測定には、工業技術院四国工業技術試験所の大井健太氏に大変お世話になった。誌上を借りて厚く御礼申し上げる。この研究の一部は文部省科学研究費補助金奨励研究(A)により援助を受けた。あわせて謝意を表する。

文 献

- 1) A. Rosencwaig: "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy" (John Wiley, New York, 1980).
- 2) A. Rosencwaig and A. Gersho: *Science* **190**, 556 (1975); A. Rosencwaig and A. Gersho: *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
- 3) S. L. Castleden, C. M. Elliott, G. F. Kirkbright and D. E. M. Spillane: *Anal. Chem.* **51**, 2152 (1979); G. Heinrich, H. Güsten and H. J. Ache: *Appl. Spectrosc.* **40**, 363 (1986); R. S. Field, D. E. Leyden and R. S. S. Murthy: *Appl. Spectrosc.* **40**, 1038 (1986).
- 4 a) M. J. Adams and G. F. Kirkbright: *Analyst* **102**, 678 (1977).
- 4 b) J. J. Freeman, R. M. Friedman and H. S. Reichand: *J. Phys. Chem.* **84**, 315 (1980); L. W. Burggrof and D. E. Leyden: *Anal. Chem.* **53**, 759 (1981); J. -P. Monchalín, L. Bertrand, G. Ronsset and F. Lepoutre: *J. Appl. Phys.* **56**, 190 (1984).
- 4 c) D. Betteridge and P. J. Meylor: *CRC Critical Review in Analytical Chemistry* **14**, 267 (1984).
- 5) E. Kanazaki, H. Minami and S. Kanda: *Bull. Faculty of Engineering, Tokushima University* **19**, 27 (1982).
- 6) J. E. Selwyn and J. I. Steinfeld: *J. Phys. Chem.* **76**, 762 (1972).
- 7) L. Ernst: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 63 (1983).
- 8) 杉谷嘉則: *化学の領域* **35**, 848 (1981).
- 9) 近藤幸夫: "実験化学講座" 続 11 巻 (丸善, 1965), pp. 141.
- 10) V. Plichon, J. L. Cecile, S. Boissay and M. Maillot: *J. Phys. (Paris), Colloq.* **6**, 109 (1983).