

金属ナノ粒子固定基板の表面プラズモン共鳴特性

Surface plasmon resonance properties for gold nanoparticles immobilized on glass surface

○廣瀬咲子¹, 須川 晃資²*Sakiko Hirose¹, Kosuke Sugawa²

Surface plasmons are collective oscillations of free electrons populated at the surfaces of metal films and nanoparticles, and lead to a generation of the local electric field at the metal/medium interface region by resonating with the light field, called surface plasmon resonance: SPR. In this study, we have investigated the SPR properties for gold nanoparticles immobilized on solid supports via fluorescence enhancement of adjacent porphyrin molecules.

1. 背景

貴金属ナノ粒子に光を照射した際、可視領域の光とカップリングすることによって表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance :SPR) が発現し、粒子周辺の微小空間に著しく増強された光電場を発現させることが知られている (局在電場)。またその局在電場は、光の回折限界を打ち破るナノサイズの空間に局在することも知られている。

貴金属ナノ粒子は材質、サイズ、形状によってその SPR 特性は大きく変化する。この特性を有効に活用することにより、ラマン分光や蛍光分光等の種々の分光測定の高感度化、太陽電池や光触媒等の種々の光デバイスの高性能化、光デバイスのナノサイズまでの微小化等を図ることが可能であり、近年、非常に注目を集めている。

一方、これらの応用研究に加え、貴金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に伴う局在電場特性について、理論・実験の両面から解析する基礎的研究も盛んに行われている。理論的解析は、有限差分時間領域法 (FDTD 法) 等、様々な手法を用いることにより、その電場特性の解析が可能になっている。しかしながら、実験的に電場特性を明らかにした研究は未だきわめて少なく、今後さらなる実験的検証が必要になるとと思われる。

そこで本研究では、単一の貴金属ナノ粒子の光学特性・局在電場特性を近傍に配置された色素分子からの蛍光特性をプローブとして検証することを目的とした。

今回の発表では、様々な粒径の金ナノ粒子の局在電場の空間分布特性について、色素分子による蛍光強度から見積もった。

2. 実験

金ナノ粒子は、塩化金酸に保護剤と還元剤を兼ねたクエン酸3ナトリウム水溶液を加えることにより合成した。粒径は20 nm程度であった。

この金ナノ粒子の分散水溶液にアミノ基が修飾されたガラス基板を20時間浸漬し、アミノ基-金ナノ粒子の強い相互作用によって、基板に固定した。修飾された金ナノ粒子の粒径制御は、金ナノ粒子固定基板を0.3 mM 塩化金酸水溶液と0.4 mMヒドロキシルアミン水溶液の混合水溶液(10:1)に浸漬し、金ナノ粒子をその場で成長させることによって達成した。このようにして作製された粒子基板は、その被覆率を変化させることなく、粒径の制御が可能となる。金ナノ粒子のサイズは基板を浸漬する時間を調節することによって制御し(10分, 20分, 30分), 合計で4種類のサイズから成る金ナノ粒子固定基板を作製した。^[1]その後、ディップコート法により光機能性分子(ポルフィリン分子)を修飾させ、これらの光学特性について調査した。

3. 結果と考察

合成した金ナノ粒子水溶液の透過吸収スペクトルを (Fig. 1) に示す。520 nm付近に金ナノ粒子の SPR 現象に基づく吸収ピークを確認した。

1 : 日大理工・学部・応化 2 : 日大理工・教員・応化

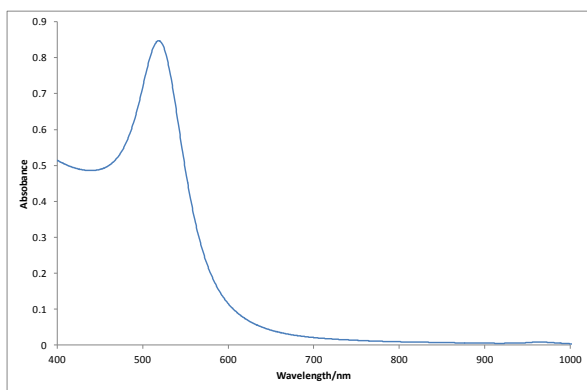


Fig. 1 Absorption spectrum for gold colloidal aqueous solution.

金ナノ粒子固定基板の透過吸収スペクトルをFig. 2 に示す. 金ナノ粒子のSPRに由来する吸収ピークが得られた. 以上の結果は, 分散性が高い状態で (凝集体の生成が見られない) 金ナノ粒子がガラス基板に固定されていることが示唆された. 金ナノ粒子のサイズの成長時間が長くなるにつれ吸光度が高くなったことから (Fig. 2), 基板上に固定された金ナノ粒子のサイズが安定に成長していることが示唆された.

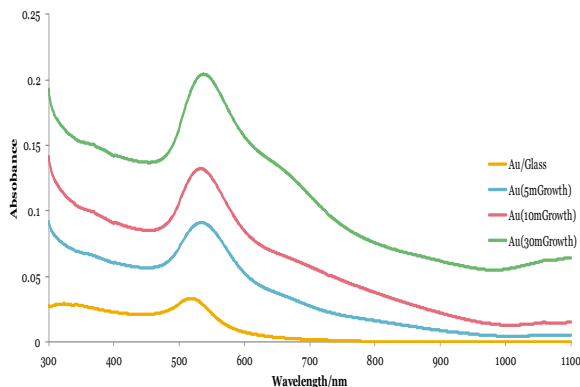


Fig. 2 Absorption spectra for AuPs immobilized on glass surfaces.

次に, 得られた金ナノ粒子固定基板に, ポルフィリン分子を修飾させ, 金ナノ粒子の SPR が蛍光挙動に及ぼす効果について検討を行った. 各基板の蛍光スペクトル(蛍光波長: 715 nm)を Fig. 3 に示す. 金ナノ粒子の成長時間が長くなるにつれ, 530nm 以降の蛍光強度が増大されていることが確認できた. これは, 金ナノ粒子の粒径の増大と共に, 局在電場の強度が強まった結果であると推察される.

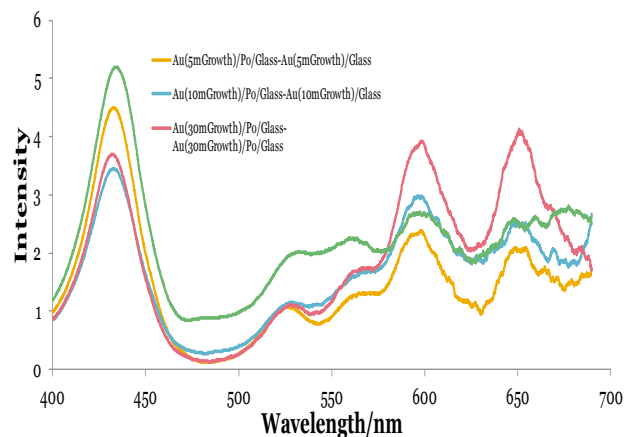


Fig. 3 Fluorescence excitation spectra for porphyrin modified on the AuP films.

発表では, 金ナノ粒子修飾基板の膜形状を確認し, 更には, 蛍光特性の空間分布まで, 検討を行い, 詳細を述べる.

4. 参考文献

- [1] 阿部将之, 藤原一彦, 加藤勝, 赤上陽一, 小川信明
BUNSEKI KAGAKU, 2007, 56, 695-703.