## 近赤外領域に表面プラズモン共鳴帯をもつ ポリスチレン@Au 型コア/シェル粒子の作製 Preparation of polystyrene@Au core/shell particles to induce surface plasmon resonance at near infrared region 明大理エ <sup>o</sup>内藤 峻之,志野木 駿伍,加藤 徳剛 Meiji Univ., <sup>°</sup>Takayuki Naito, Syungo Shinogi, Noritaka Kato E-mail: ce21055@meiji.ac.jp

**背景・目的**: 2 光子励起蛍光(TPEF)は、非線形光学過程を含むため発光効率が悪く、特に水中で 発光効率の高い材料が無い。そこで、Bio-imaging や蛍光標識等の用途を目標に、生体環境で透過 性に優れる近赤外光(NIR)で励起可能でかつ、水中でも発光効率の高い TPEF 材料の開発を行って いる。我々は、NIR に表面プラズモン共鳴(SPR)バンドを示す粒子上に蛍光色素を被覆させること で、TPEF の発光効率が向上したことを報告した[1]。その際、Au-nanorod より安定かつ形状に異 方性が無い、シリカ粒子のコアに金を被覆した PS@Au 粒子を用いた。これまで、析出還元法に よる shell 形成のための種結晶となる Au ナノ粒子を浸透・吸着させるため、コア粒子上に高分子 電解質(PE)の多層交互吸着(LBL)膜を作製していた。しかしこの工程は、時間とコア粒子のロスが 甚大であった。そこで今回は、Au-shell 作製工程の簡略化を目的とした。

また、蛍光色素の消光を防ぐため、Au-shell 上にスペーサが必要 である。このスペーサにも時間と粒子のロスが大きい多層 LBL 膜 を用いていた。そこで今回は、ゾルゲル反応により粒子上に形成さ れるシリカ層(shell)をスペーサ層とすることも、平行して検討した。

**実験方法**:今回はシリカ粒子の代わりに、平均粒径 202nm のポリ スチレン(PS)粒子をコアとした。PS 粒子に直接 Au ナノ粒子分散液 を加え、6時間撹拌させて、コア表面に Au ナノ粒子を吸着させた。 その後、遠心分離器で Au 粒子吸着 PS 粒子を回収し、塩化ヒドロ キシルアンモニウムを用いた析出還元法によりコア表面に Au-shell の形成を試みた。

一方、シリカ層の形成は、PS@Au 粒子上ではなく、簡単のため PS 粒子上で行った。PS 分散液(5%w/v)から 25µL 取り出し、0.5M の NaCl を含む polyethyleneimine 水溶液(1mg/mL)でコート後、PEI 被覆 PS 粒子の水分散液 1.5mL に対して、EtOH18mL とアンモニア 水(25%w/w)0.4mL、そして Tetraethyl orthosilicate (TEOS)を5~100µL 加え、ゾルゲル反応を行った。

得られた粒子は、動的光散乱法、吸光スペクトル及び TEM で評価した。

**実験結果**:析出還元後の PS@Au 粒子の吸収スペクトルと TEM 像 を示す(Fig.1)。SPR バンドは 700nm 付近に形成されたものの、金の 被覆が不完全で、PS 粒子が露出していた。これは、SP 粒子上への Au ナノ粒子の吸着が不足していることを示す。そこで、PS 粒子と Au ナノ粒子分散液の配合量や、tetrahydrofuran 添加による PS 粒子 の膨潤等を行い、Au ナノ粒子の吸着を促進させる検討を行ってい る。一方、シリカ層の形成では、TEOS の添加量を減らすことで、 シリカ層を薄くすることができたが、厚さが 20nm 以下になると表 面の平滑さが失われた(Fig.2)。蛍光消光を防ぎかつ SPR による励起 光電場の増強を得るのは、スペーサの厚さは 10~20nm が適当であ ることが示唆されている。そこで、その厚さ付近における、シリカ 層の厚さ制御と平滑化の検討を、反応条件を変えて行っている。



Fig.1 Extinction spectrum and TEM image of PS@Au core/shell particles.



Fig.2 Thickness of silica shell on the PS particle versus amount of TEOS added to the reaction solution, and TEM image of the PS@silica particles obtained when the 5µL TEOS was added.

[1] 内藤峻之,志野木駿伍,加藤徳剛,2012 年秋季第73 回応用物理学会学術講演会,13p-H2-9