

## 六角形金ナノ粒子の単一粒子分光

(阪大院工\*, 岡山理科大工\*\*) ○宇和田貴之\*, 朝日剛\*, 増原宏\*  
伊庭野大輔\*\*, 藤代学\*\*, 富永敏弘\*\*

**[序]** 金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance; SPR)スペクトルは粒子サイズや形状および粒子周辺媒体に強く依存するため、光学デバイスや化学・バイオセンサーへの応用が期待されている。特に近年、ロッドや三角形、キューブなどの非球形粒子が合成され、その形状に特有の表面プラズモン共鳴の局在化、異方性に関する研究が盛んである。今回我々は、板状六角形金ナノ粒子について顕微分光測定を行い、ナノ粒子一粒ごとのスペクトル形状、強度を比較した。SEM 測定により調べた粒子形状の分布と比較し、単一粒子の分光特性と粒子形状との関係について考察した。

**[実験]** 単一粒子分光は光散乱顕微分光システム<sup>[1]</sup>を用いた。光源にハロゲンランプを用い、暗視野コンデンサレンズにより試料表面へ集光した。単一粒子からのレイリー散乱光を対物レンズで集め、イメージングピンホールを通した後に分光器へ導いた。測定波長域は 430-780nmである。対物レンズの直後に偏光板を挿入し、これを回転させて偏光特性を調べた。板状金ナノ粒子はNaAuCl<sub>4</sub>水溶液の光還元により作製した<sup>[2]</sup>。このコロイド分散液をスライドガラス上にスピコートし、風乾したものを単一分光測定用資料とした。スパーサーを挟んでスライドガラス上にカバーガラスを被せ、粒子周辺を純水で満たして測定を行った。約 70 個の粒子についてスペクトルを測定した。また、SEM測定にはコロイド分散液をシリコン基板上にキャストしたものを試料とした。

**[結果と考察]** Figure 1 に SEM 測定の結果の例を示す。試料コロイド分散液中には、六角形粒子(エッジ長 150~580 nm)だけでなく、中心部に数十 nm の孔がある六角形粒子、三角形粒子(エッジ長 50~250 nm)、球状粒子(粒径 50~90 nm)が混在することが分かった。

一方、単一分光測定においても、試料中のナノ粒子のサイズや形状の分布を反映して、粒子一粒ごとに大きく異なるSPRスペクトルが観測された。スペクトルのピーク波長、ピーク強度、形状、偏光特性など特徴から測定結果を3つに分類した。Figure 2 にそれぞれの分類に対応した典型的なSPRスペクトルとその偏光特性の例を示す。分類1のスペクトルは550から600 nmの波長域にひとつのSPRピークを示し、偏光によってスペクトル形状とその強度は大きく変化しない。Mie散乱理論から計算した球形粒子に対するSPRスペクトルと実測のスペクトルがよく一致したことから、分類1は球形粒子の散乱スペクトルであると考えた。分類2のスペクトルは650 nm付近にピークを示し、偏光によってピーク波長および強度が180°周期で変化した。これらの特徴がMillstoneらの報告している板状三角形金ナノ粒子の計算結果<sup>[3]</sup>と定性的に一致していることから、分類2の粒子は三角形粒子であると考えた。一方、分類3では、分類1, 2に比べ強度が高く、偏光によって分離する二つのピークが観測された。SEM測定から得た六角形粒子、三角形粒子の数の比と、SPRスペクトルにおいて分類2, 3の特徴を示すナノ粒子の数の比(Table 1)はほぼ一致した。これらの結果から、分類3

の散乱スペクトルを六角形粒子に帰属した。

これまで、ロッドや三角形金ナノ粒子の分光スペクトルは既に報告されているが、六角形のものについては、我々の知る限り初めての結果である。さらに、単一粒子分光測定により、板状六角形金ナノ粒子の SPR スペクトルは可視域～近赤外域において2つのピークを持ち、その相対強度が強い偏光依存性を示すことがわかった。また、SPR スペクトルの2つのピーク波長、およびその相対強度が粒子ごとに大きく変化した。これは粒子サイズ、孔の有無に関係したものと考えられるが、詳細は明らかでない。SPR スペクトルの計算シミュレーションとの比較が今後必要である。

- [1] T. Asahi, H. Masuhara in *Single Organic Nanoparticles*, Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki (Eds.), 94 (Springer, 2002)  
 [2] D. Ibano, Y. Yokota, T. Tomonaga *Chem. Lett.* **32**, 7, 574 (2003)  
 [3] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz, C. A. Mirkin *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5312 (2005)

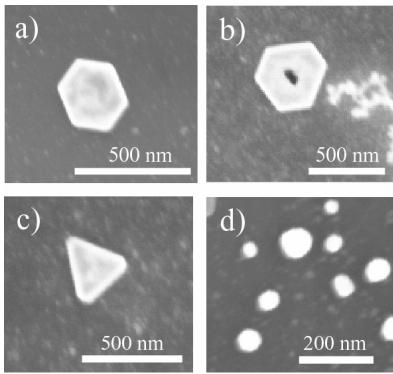


Table 1 分光測定とSEM測定それぞれから調べた六角形粒子、三角形粒子の分布の比較。

	Triangle / Class 2	Hexagon / Class 3
SEM measurement	22	85
Spectroscopic measurement	7	38

Figure 1 六角形金ナノ粒子 SEM 像。

(a:六角形金ナノ粒子, b: 六角形金ナノ粒子(孔あり), c: 三角形金ナノ粒子, d:球状金ナノ粒子)

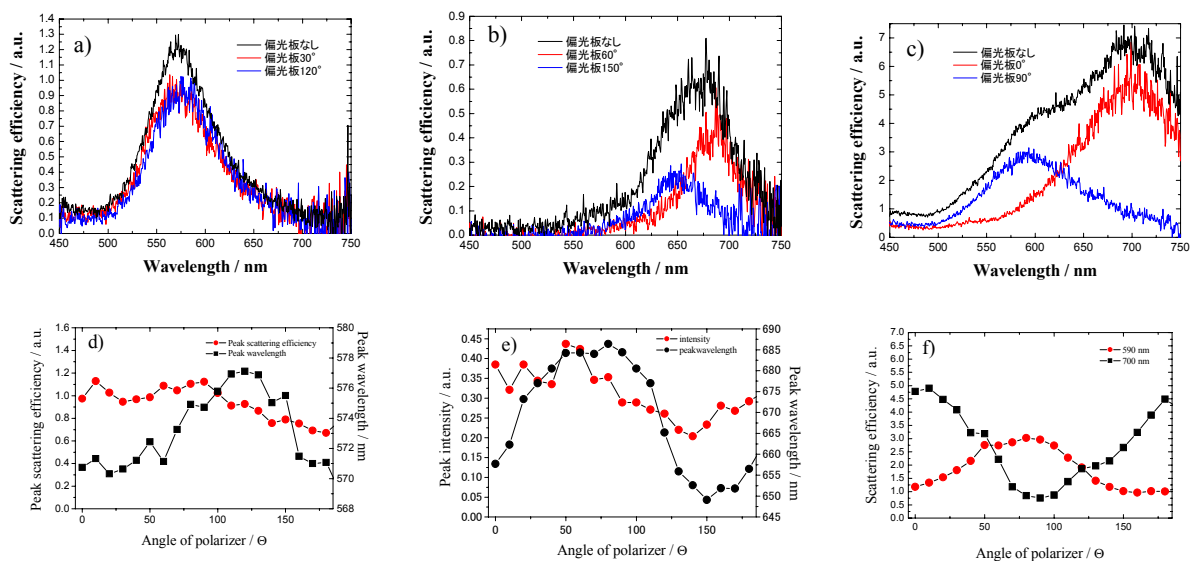


Figure 2 単一粒子光散乱スペクトルの例。a: 分類1のSPRスペクトルの一例。b: 分類2のSPRスペクトルの一例。c: 分類3のSPRスペクトルの一例。d, e, f: それぞれ a, b, cのSPRスペクトルの偏光特性。