

学位論文要旨

学位授与申請者

氏名 熊谷 圭祐

題目： 特異な形態を有する金銀ナノ粒子の成長プロセスおよび分光学的特性の
解明とその応用に関する研究

本研究は、金銀ナノ粒子のプラズモニック材料としての応用の道を拓くべく、表面プラズモン電場を効果的に局在・増強させる方法論として、ギャップモードと粒子の先鋭構造に着目し、複数の金ナノ粒子を基板上で配列させることによるギャップモードの形成法および先鋭構造をもつ金銀ナノ粒子の再現性よい合成法を網羅的な条件検討によって確立するとともに、それらの光学特性と構造の相関を分光学的測定と電場シミュレーションにより評価・考察したものである。

第1章 研究の背景と目的

第1章では、プラズモン関連諸現象とプラズモニック材料、特に金銀異形ナノ粒子の形態制御や成長プロセスに関する研究を概説した後、コンピュータシミュレーションによる電場局在・増強の評価法について整理し、研究の背景と目的としてまとめた。

金や銀は数十ナノメートル (nm) 以下のサイズになると自由電子の動きが束縛され、電子振動の周期と光の周波数が一致してプラズモン消衰とよばれる赤色あるいは黄色の強い光吸収を示すようになる。これは波長数百 nm の光が粒子近傍の数 nm の空間に閉じ込められた状態であり、古典光学では不可能な空間分解能の分光測定が可能になる。しかも、プラズモン電場の強度は外部光の数十～数百倍にも増強されているため、蛍光やラマン散乱の信号が増強され、超高感度検出が可能となる。このような特長から、強く局在したプラズモン電場を形成するプラズモニック材料の研究はナノフォトニクスを中心課題として脚光を浴びている。局在プラズモンの特性は粒子のサイズと形態に強く依存することが知られており、さらに、複数の粒子を配列させた場合にはそれらの相互作用によって影響を受ける。本章では形態や配列の形成法とその光学特性について国内外の研究成果を概説した。一方、プラズモニック材料研究においては電場のシミュレーションが不可欠であり、本研究においても重要な位置づけを占める。そこで、最もよく用いられる FDTD (3次元有限差分時間領域) 法について概説した。

第2章 効果的なギャップモード形成法の確立と蛍光増強への応用

第2章ではプラズモニック材料を μ TAS (マイクロ流体分析デバイス) の検出系に応用することを前提として、金コロイド単体の蛍光増強特性を明らかにするとともに、

流路内への金コロイドの集積とギャップモード形成に向けた新たな方法論として、ガラス表面上への金コロイドの高密度吸着を検討した。さまざまな方法を検討した結果、親水性アミノ基で表面修飾したガラス基板を金コロイド溶液に浸漬させるだけで、金コロイドが高密度で吸着固定化されることを明らかにした。さらに、浸漬時間とともに金コロイドの吸着密度が増加し、コロイド粒子同士が数 nm の距離に接近することで、ギャップモードとよばれる非常に強い増強電場が形成されることをギャップモードに特有の長波長領域の吸収帯から明らかにした。このギャップモード吸収はコロイド粒子の直径が 20 nm, 40 nm どちらの場合でも観測され、ガラス基板上で複数のコロイドが隣接している状態を電子顕微鏡で観測することにも成功した。そこで、ギャップモード吸収を励起した場合、その増強電場によって蛍光が増強される効果を検証するため、20 および 40 nm の金コロイドを一連の密度で修飾したガラス基板上に蛍光色素である TPPS (テトラフェニルポルフィリンスルホン酸) を吸着させ、ギャップモード吸収に対応する 600 nm で励起して蛍光強度を比較したところ、40 nm の金コロイドの場合は対照であるガラス基板と比較して 30 倍もの蛍光信号が得られ、蛍光増強効果の実証に成功した。 μ TAS の検出部流路内に金コロイドを吸着させることで蛍光信号を簡便に増強できるため、今後の応用が期待される。

第 3 章 特異な形態を有する金銀ナノ粒子の形態選択的合成と形成過程解明

第 3 章ではプラズモニック材料としての応用が期待される特異な形態を有する金銀ナノ粒子の形態選択的合成を実証するとともに、その形成過程の解明を試みた。

異形金銀ナノ粒子はプラズモニック材料として期待されているものの、合成が難しく形成過程も未知の部分が多い。ナノ結晶の形成過程では表面エネルギーなどの熱力学的要因と表面吸着などの速度論的要因が影響を及ぼす。初期生成した微小核はその表面で二次元核が形成されて成長していくが、二次元核の形成が下地の結晶の方位に影響されない場合は球形となる。一方、下地の方位に従ってエピタキシャル成長する場合はそれぞれの結晶面の成長速度が異なることにより、立方体、ロッド状、板状といった特異な形態を与える。また、初期生成した微小核の特定の面に吸着するイオンや界面活性剤などのキャッピング剤を添加すると、その面の成長速度が促進あるいは抑制されることで粒子の形態が大きく変化することが知られている。

本研究では金イオンと銀イオンの共存系において、高分子キャッピング剤である PVP (ポリビニルピロリドン) 存在下、アスコルビン酸による還元反応を行うことにより、バラの花のような特異な形態をもつ青色の金銀合金ナノ粒子の合成に成功した。さらに、成長過程を解明するため、反応溶液の時間分解吸収スペクトルを観測し、成長途中のナノ粒子を急速分離して SEM (走査型電子顕微鏡) 観察と ICP (誘導結合プラズマ) 分析を行った。その結果、PVP 濃度が希薄な場合は成長速度が非常に速く、初期核からスパイクが急速に伸長してスパイクボール型のナノ粒子が生成するのに対

し、PVP濃度が高い場合は反応初期に形成された球形の金粒子表面がPVPで保護されることでスパイクの伸長反応が抑制されるとともに、隣接スパイクの間隙部分に還元反応とガルバニックな交換反応による銀の沈着が起こり、銀を主体とする花卉状構造体が形成される機構が示唆された。

第4章 特異な形態を有する金銀ナノ粒子の形態形成と分光特性の相関解明

第4章では第3章において合成したバラ花型およびスパイクボール型金銀ナノ粒子について、形成過程に関するより詳細な検討を行うとともに、消衰スペクトル測定とFDTD計算により、ナノ粒子の形態と光学特性の相関を解明した。さらに、これらの知見をもとにして、可視光全域に特異な消衰スペクトルを有する銀コロイドを合成して古代ローマ時代由来とされるリュクルゴス杯と呼ばれるガラスの色調再現に成功した。

形成過程については反応条件の網羅的な比較検討を行い、PVP添加および無添加系において、塩化金酸イオンとアスコルビン酸イオンの濃度をそれぞれ変化させることで、金銀ナノ粒子の形態と光学特性をマトリックス化して解析した。また、粒子表面微細構造と内部の金銀組成比をICP分析により精密に測定し、第三章で推定したエピタキシャル成長とガルバニック交換反応にもとづく反応機構を確定した。光学特性については、実測とFDTD計算による吸収および散乱スペクトルを比較して検討した。バラ花型ナノ粒子の溶液は青色を呈し、600~900 nmにブロードな消衰スペクトルを示すが、これはFDTD計算で良好に再現され、散乱の寄与は非常に小さく、プラズモン吸収が優先することが明らかになった。また、花卉様プレート端部とプレートの重なり部分に数百倍もの強い電場が局在したホットサイトを形成することが判明した。スパイクボール型ナノ粒子の場合は消衰スペクトルに2つのプラズモンバンドが現れ、FDTD計算からそれぞれスパイクの短軸モードと長軸モードであり、長軸モードに対応する1200 nmでは先端部に入射光の1000倍もの増強電場が局在した。そこで、表面プラズモン増強ラマン(SERS)測定を試みたところ、非常に強いラマン信号が得られた。

FDTD計算が異形金銀ナノ粒子の消衰スペクトルをきわめてよく再現したため、三角形平板状および10面体の銀粒子についてFDTD計算を行ったところ、リュクルゴス杯と同様の消衰スペクトルを与えた。そこで、硝酸銀水溶液の光還元法により三角形平板状および10面体の銀ナノ粒子を合成したところ、リュクルゴス杯と同様に、前方からは灰緑色を呈し、透過光は赤色を呈した。この銀ナノ粒子をゾルゲルガラス中に封入することでリュクルゴス杯と同様の色調をもつガラスの作製に成功した。

第5章 総括

第5章では総括として、本研究で得られた金銀ナノ粒子の合成における形態制御と電場局在・増強制御の方法論について、その有効性を評価検証するとともに、プラズモニック材料開発への応用の可能性を展望した。