

# 金コロイド粒子を用いた新規プラズモニック結晶の創製 Fabrication of the novel plasmonic crystalline structure of colloidal gold particles

名古屋市立大学大学院 薬学研究科 豊玉彰子

金属に共鳴周波数を持つ電磁波が入射するとき、表面近傍では自由電子が集団的に振動して「表面プラズモン」が生じる。コロイド微粒子サイズの金属の場合では、表面プラズモンが粒子内に局在する。プラズモン共鳴は現在、化学・生物・材料科学分野でのセンシング等に幅広く利用されており、特に、(1)共鳴波長が表面近傍の物質の有無に敏感であることを利用した物質の検出、および(2)共鳴時の電場増強を利用した各種分光や顕微鏡観察時の信号増強が実用化されている。これらの機能を一層効率化するため、金コロイド粒子の配列を制御する手法が現在検討されている。基板上にランダムに固定した材料に加え、2次元(2D)結晶状に粒子を配置して、粒子密度を増加させた構造体が作製されている。

一方、表面に電荷を持ったコロイド微粒子は水中において、粒子間に働く静電相互作用が十分大きいとき、面心または体心立方格子結晶状に3次元的に規則的に配列した「コロイド結晶」構造を形成する。光の波長程度の屈折率周期を持つ材料を「フォトニック結晶」と呼ぶが、「コロイド結晶」はその一つであり、大型結晶構造が自発的に生成するなどの利点や、結晶成長制御も比較的容易なことから、光学材料への展開が期待されている。

本研究では、イオン性界面活性剤の吸着の温度依存性を利用した手法により、コロイド結晶化を検討した。本手法により親水性・疎水性、有機・無機を問わず、様々な粒子のコロイド結晶が作製できることを確認した。一般に、界面への物質の吸着量は低温ほど多いことが熱力学により結論される。疎水性粒子の水分散液に、イオン性界面活性剤を添加したとき、一部は粒子表面に結合して電荷 $Z$ を与え、非吸着分は媒体中に低分子イオン(濃度 $C_s$ )として溶存する(ミセルが生成しない低濃度域を対象とする)。高温では吸着量が少ないため、 $Z$ は小さく、 $C_s$ は大きい。一方、低温では $Z$ は大きく、 $C_s$ は小さい。粒子間の静電相互作用は、 $Z$ が大きいほど、また $C_s$ が小さいほど大きい(イオンによる静電遮蔽のため)。すなわち静電相互作用は、低温ほど強い。適切な条件を選べば、イオン性界面活性剤を添加したコロイド系は、冷却により結晶化する。金コロイドの結晶化にあたっては、直接界面活性剤が吸着できないため、はじめにアルキル基を粒子表面に導入する。その後、イオン性界面活性剤を添加することにより結晶化に成功した。さらに、この構造を高分子ゲルにより固定化することで、自立材料として得ることができた。

金コロイド粒子を用いたセンシングの可能性を検討するために、水に分散した状態と、界面活性剤を添加した時の金コロイド水溶液の吸収スペクトルを測定した。プラズモン共鳴に対応する560 nm付近の吸収極大が観察された。界面活性剤未添加時の吸収極大の波長は、理論値とよく一致した。界面活性剤が金粒子表面に吸着すると、ピーク位置が長波長シフトした。ピークシフトの界面活性剤濃度依存性を系統的に検討した結果、定量分析が可能であることが明らかになった。

本研究で検討した試料は、抗原抗体反応等と組み合わせることにより、簡便な診断チップとして臨床分野での応用が期待される。その際、感度および精度の向上が求められると思われるが、これは粒子間距離を小さくすること、特に金コロイド粒子のコロイド結晶を用いることで改善できると考えられる。