## ポリスチレン@Au 型コア/シェル粒子の作製と金シェル のシリカによる被覆

(明大理工) 〇志野木 駿伍・内藤 峻之・加藤 徳剛

**背景・目的**:近赤外(NIR)領域に表面プラズモン共鳴(SPR)バンドを有する材料として、金ナノロッドが有名であるが、我々は金シェルが NIR 領域に示す SPR バンドに注目している。 ナノロッドは異方性であるが、シェルは等方性であるため、配 向や偏光を気にせず SPR バンドと光を共鳴できる。特に、励 起光増強による 2 光子励起蛍光の高効率化を考えた場合、 ロッドはその長軸の先端のみ光増強を示すのに対して、シェ ルはより一様に光増強を示すので有利であると考える。そこ で、ポリスチレン(PS)@Au型コア/シェル粒子を作製すること を目的とした。さらに、コア/シェル粒子をシリカで被覆するこ とで、金シェルの NIR 光照射に対する耐性向上を目指す。

実験方法:粒径 202nmの PS 粒子上に、高分子電解質の交 互吸着膜(3 層)を作製した後、その膜に金ナノ粒子を吸着・ 浸透させた。このナノ粒子に、HAuCl<sub>4</sub>を用いて金を析出させ、 PS 粒子上に金シェルを形成させた。さらに、高分子電解質 を吸着させて表面電荷を正にした金シェル上に、オルトケイ 酸テトラエチルを用いたゾル・ゲル法によりシリカを形成させ た。パルス幅 5ns の Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザ(355nm, 10Hz)で励起 したオプティカルパラメトリック発振器より発生させた強度 0.5mW で波長 800nm のパルス光を、コア/シェル粒子分散 液に照射した。照射時間に対する分散液の消衰スペクトルと 形態の変化を、分光光度計と透過型電子顕微鏡(TEM)で観 察した。

**実験結果**:PS@Au型コア/シェル粒子と、それをシリカで被 覆した後の消衰スペクトルとTEM像をそれぞれFig.1と2に 示す。Fig.1より、PS粒子上に形成された金シェルが観察さ れ、得られたコア/シェル粒子分散液のSPRバンドは 754nmに形成された。パルス光を照射したところ、10分後に はNIR領域のSPRバンドが低下し、535nmにSPRバンドが 出現した。これは、パルス光照射により、金シェルが細かい 金ナノ粒子に断片化されたためである。Fig.2より、シェル上 に半透明なシリカ層が観察され、839nmにSPRバンドがシフ トした。この分散液にパルス光を照射すると、Fig.1と同様に、



Fig. 1 TEM image of the PS@Au core/shell particle and extinction spectra of the dispersion of the core/shell particles after 0 to 15 min irradiation of the 800nm pulsed laser.



Fig. 2 TEM image of the silica-coated PS@Au core/shell particle and extinction spectra of the dispersion of the silica-coated core/shell particles after 0 to 15 min irradiation of the 800nm pulsed laser.

NIR 領域の SPR バンドが低下し、538nm に SPR バンドが出現したものの、その変化量は、シリカを被覆していない場合(Fig.1)と比べ小さい。シリカを被覆することで、耐光性が向上したと考えられる。

Preparation of polystyrene@Au core/shell particles and silica coating on their Au shells

Shungo SHINOGI, Takayuki NAITO, Noritaka KATO (Meiji Univ., ce31045@meiji.ac.jp)

In addition to the gold nanorod, the gold shell exhibits a surface plasmon resonance (SPR) band in near infrared (NIR) region. Due to the anisotropic shape of the rod, the enhancement of the NIR beam occurs at the two tips of the rod, whereas the isotropic shell achieves more uniform enhancement, indicating that higher efficiency of the NIR-beam enhancement in the latter. Our purposes are the fabrication of the gold shell on the polystyrene (PS) core and the further silica-coating on the PS@Au core/shell particles for a higher tolerance to the NIR irradiation. When the ns pulsed laser (800nm, 0.5mW, 10Hz) was irradiated to the dispersions of the core/shell and the silica-coated core/shell particles, the former exhibited a faster and more pronounced change in its extinction spectrum, i.e., the decrease in NIR SPR band and the growth of SPR band in visible region (Fig. 1 and 2), indicating that the silica layer reduced the optical damage.