

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008 ~2009

課題番号：20750065

研究課題名 (和文) 吸収応答 SPR の高感度界面選択性を用いた分子配向検出法

研究課題名 (英文) Detection of molecular orientation by surface selectivity of absorption sensitive SPR

研究代表者

池羽田 晶文 (IKEHATA AKIFUMI)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品総合研究所 食品分析研究領域・

主任研究員

研究者番号：40342745

研究成果の概要 (和文)：

吸収応答 SPR スペクトルの配向応答性について調べるため、反射素子上の金薄膜に対し、主鎖が平行な延伸一軸延伸ポリエチレン (PE) 膜と分子長軸が垂直な Langmuir-Blodgett (LB) 膜を比較した。主鎖方向の wagging モードに関するピークの有無から、吸収応答 SPR 分光法は RAS 同様に面外モードの吸収バンドを選択的にとらえることが明らかになった。しかも真性共鳴を使用するため、より高感度な反射分光法であることが示された。

研究成果の概要 (英文)：

In order to investigate the surface selectivity of absorption sensitive SPR spectroscopy, spectra of oriented samples: uniaxially stretched polyethylene (PE) films and Langmuir-Blodgett (LB) films, whose main chains respectively have parallel and perpendicular directions to the internal reflection surface, were measured. According to the wagging mode, which is a vibration along to the alkyl chain, it is confirmed that absorption sensitive SPR spectroscopy is specialized for detection of out of plane modes as RAS measurement and more highly sensitive due to conditions for surface plasmon resonance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・分析化学

キーワード：吸収応答 SPR, 界面選択性, 反射分光法, 分子配向膜, 近赤外分光法, 結合音, 赤外分光法

## 1. 研究開始当初の背景

半円筒型反射素子上面に金を薄く蒸着した内部反射光学配置 (Kretschmann 配置) に対して全反射条件で光を入射すると、エバネッセント波と金表面の自由電子の集団的な振動、すなわち表面プラズモン (SP) がカップリングして SPR が実現される。SPR の屈折率応答は既にバイオセンサーに応用され普及しているが、一方の吸収応答 SPR は認知度が低い。例えば 1994 年、加野 (現室蘭工大) らにより吸収の存在が SPR シグナルを二桁以上増強することが予測されたが (H. Kano and S. Kawata, *Appl. Opt.* **33**, 5166 (1994)), 申請者らが五年前に近赤外領域の吸収増強に成功するまでの十年間、ほとんど利用されることはなかった。以来、申請者は SPR を利用した吸収スペクトル増強法の開発を行ってきた。現在、表面プラズモン共鳴近赤外分光法 (SPR-NIRS) と呼んでいるこの方法は、SPR による吸収増強の最初の実験的証明であったため、いくつかの賞を受賞するなど、高い評価を受けた。また、言うまでもなく吸収は物質や環境の違いに対して個性豊かな情報を与える。このため屈折率変化による SPR センシングとは異なり、分光学的視点から注目を集めた。以来、少しずつであるが国内外の他のグループでも実施例が出はじめた。これまで申請者は分光学への貢献を目的としながら、吸収増強の最適化ばかりに焦点を当ててきた。しかしその過程で新たな特徴が見出され (K. Ohara *et al. Anal. Chem.* **79**, 8406 (2007)), 本研究課題の提案につながった。

## 2. 研究の目的

吸収応答 SPR の全反射光学配置を図 1 に示す。無偏光光を入射するとき、(a) のように垂直偏光成分 ( $E_{\perp}$ ) と水平偏光成分 ( $E_{\parallel}$ ) に分けて考えると、 $E_{\parallel}$  は  $E_{\perp}$  に比べて無視できるほど小さな値となる。つまり、偏光子を用いずに垂直偏光光だけを使った測定が可能となる。これは SPR 自身の偏光特性に由来するもので、金薄膜を用いない減衰全反射 (ATR) 法ではこのような高い偏光比は得られない。さらに (b) に示すように、垂直成分  $E_{\perp}$  は反射素子界面に垂直な面外成分  $E_{zz}$  と水平な面内成分  $E_{zx}$  に分けられる。面外電場は面内に比べて数倍の強さがあるため、SPR-NIRS は主に面外スペクトル測定に適する。しかし、さらにこれらの面外、面内スペクトルが完全に分離できれば、高感度化と分子配向検出が同時に叶うことになる。

したがって本研究課題の目的は、吸収応答

SPR スペクトルが面内、面外成分に分離できるかどうかの検証である。付加的な目的として、吸収応答 SPR の波長域拡張と共鳴・非共鳴条件の把握を取り上げる。これまでは近赤外領域に限って研究を行ってきたが、SPR は可視域から赤外域まで適用可能である。吸収応答 SPR の適用波長域を拡張し、増強効果、界面選択率などを確認する。また注目する吸収帯と SPR がスペクトル上で重なるかどうか、すなわち真性共鳴となるか非共鳴となるかで吸収スペクトルの増強度は一桁以上異なる。SPR ピークと吸収ピークの重畳は面内、面外スペクトルの分離以前の問題だが、これが解消可能かどうか検討することも重要である。

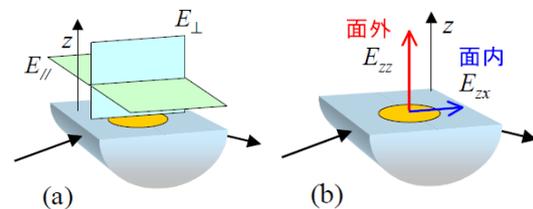


図 1: Kretschmann 配置反射素子への無偏光光入射。(a) その垂直、水平成分の分離。(b) 垂直成分の面内、面外方向への分離。

## 3. 研究の方法

以前の研究で製作した SPR アクセサリーは光ファイバー連結専用であり、可視、および近赤外分光器には接続可能だが、赤外分光器には転用できない。分光器の標準試料室内部に設置できる角度可変 SPR アクセサリーを新たに自作した。また、これまでは半円筒反射素子を使用していたが、偏光成分の偏りに配慮する必要があるので半球型の反射素子に切り換えた。反射素子の素材は試料の分散に応じて変更する必要があるため、高屈折率ガラス、ZnSe などを用いて数種類準備した。また、金薄膜の作成には真空蒸着機を使用した。また、吸収応答 SPR スペクトル測定を実現するには、観測波長域内で SPR を起こすことが第一条件となる。最適な金薄膜厚さ、入射角度が波長域によって異なることが予想されるので、これを理論計算から予想しながら実際に検証する。真性共鳴、非共鳴条件の帯域幅や、吸収強度の増強度などを調べた。

## 4. 研究成果

最も単純な例として一軸延伸ポリエチレ

ン (PE) 膜の分子配向について調べた。かつて行った研究で明らかになっていなかった近赤外領域 (4200  $\text{cm}^{-1}$  付近) のスペクトルに注目して実験を行った。全反射素子には重フリントガラス (LaSF15N) を使用し、その上に金薄膜を真空蒸着によって 16nm の厚さで作成した。入射光は適宜 90 度偏光した光を用い、入射角度はこの波長域で真性共鳴条件となる 56 度とした。すなわち、この角度では 6000~4000  $\text{cm}^{-1}$  の近赤外領域の吸収応答が最も強く得られる。まず、PE 膜の延伸方向と光の入射方向が平行な場合、P 偏光、S 偏光、無偏光によるスペクトルの違いを図 2 で比較する。

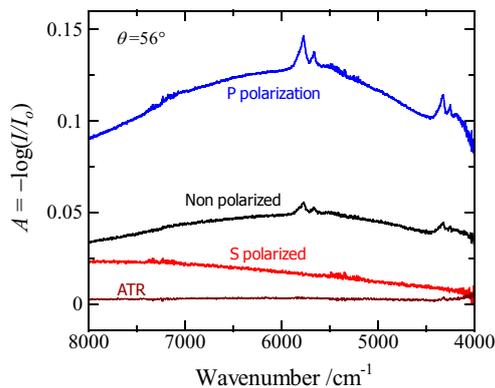


図 2: 入射方向と並行に配置した一軸延伸 PE 膜の SPR スペクトルと ATR スペクトル。

まず第一に S 偏光光は吸収応答 SPR を励起しないことが明示される。無偏光と P 偏光は類似した結果を示すことから、P 偏光成分だけが選択的に測定されることが示された。金薄膜を使用しない ATR 測定では、SPR による増強が得られないため吸収ピークは非常に小さく、ノイズに埋もれてしまった。次に P 偏光を用いて、PE 膜の分子配向の向きを下図のように 90 度変えて測定した。

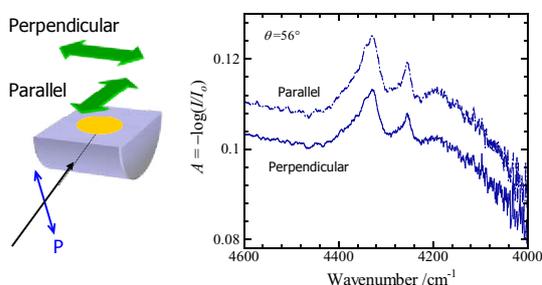


図 3: 向きを変えて測定した PR 膜の SPR スペクトル (S 偏光)。

いずれの向きの場合もほぼ同じスペクトル

が得られた。また、通常透過スペクトルで得られる 4220  $\text{cm}^{-1}$  の wagging モードに帰属されるピークが全く観測されないことから、吸収応答 SPR は面内 (IP) 成分には全く不活性であることが明らかとなった。

最終的にアラキシン酸カドミウムの 201 層 Langmuir-Blodgett 膜と一軸延伸 PE 膜のスペクトルを比較すると吸収応答 SPR 分光法における界面選択制が明確となる。つまり、LB 膜ではアルキル鎖が反射面に対して直立しているため、wagging など面外 (OP) 方向に対応したモードを観測することができる。また PE 膜は界面に対して並行に寝た状態であるため、OP モードは基本的にエチレンの伸縮振動に起因する吸収ピークだけとなり、wagging などの主鎖方向の振動は観測されない。

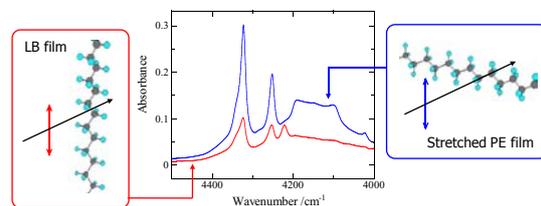


図 4: 一軸延伸 PE 膜と LB 膜のスペクトルの違いについて。

本研究課題で確認された吸収応答 SPR の特徴をまとめると以下のとおりである。

- ・ P 偏光のみが使用できる。
- ・ IP 成分は非常に小さく、ほぼ、OP 成分のみが観測される。

なお、当初の計画では多角入射法 (MAIRS 法) にならない、入射角度を変えて反射スペクトルを測定し、IP、OP 成分を分離することも検討していた。しかし入射角度の可動範囲に対してスペクトルの変動があまりにも小さく、MAIRS 法をこれに適用することはできなかった。また、試料よりも低い屈折率を持つフッ化カルシウムなどを反射素子の材料に用いて、同条件での外部反射測定を行うことも予定していたが、これは入射角度を小さくして全反射条件から外すことで対応した。

界面選択率に関するスペクトル測定法といえば、先述の MAIRS 法を除けば正反射法が主であった。これには単なる表面反射を測定する外部反射法と、金属表面での鏡像反射を用いる高感度反射分光法 (RAS) がある。一方、内部反射配置の ATR 法は、そもそも偏光異方性に乏しいため配向状態の検出に

使われることは少ない。いずれも偏光子を使用すれば分子配向の検出は可能だが、感度が十分高いとは言えない。表 1 で比較するように、金薄膜を用いる点で吸収応答 SPR 法は RAS の内部反射版に相当する。しかし真性 SPR を起こせるのは吸収応答 SPR 法のみで、他に類を見ない強い偏光特性、吸収の増強効果を有する。吸収応答 SPR の研究は徐々に増えてきているようだが、本研究は単なる吸収の高感度検出ではなく、反射分光法という文脈でこれを捉え直し、その偏光特性に注目するという点が大きな特徴であったと言える。本研究でその特徴を明らかにした吸収応答 SPR 分光法の特徴を、既存の反射分光法と比較すると表 1 のようになる。こうした視点は本研究オリジナルであり、未だ公知ではない。しかし将来的には従来の 3 種の反射法と同様に、必ず反射分光法のスタンダードになるものと確信している。

表 1: 反射分光法としての本研究 (吸収応答 SPR) の位置づけ

	外部反 射	RAS	ATR	吸収 応 答 SPR
光学配置	正反射	正反射	全反射	全反射
偏光	$E_{\parallel} \sim E_{\perp}$	$E_{\parallel} < E_{\perp}$	$E_{\parallel} \sim E_{\perp}$	$E_{\parallel} \ll E_{\perp}$
金薄膜	無	有	無	有
真性 SPR	—	不可	—	可
感度	$\Delta$	$\circ$	$\circ$	$\odot$

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Akifumi Ikehata, Detection of molecular orientation by using surface plasmon resonance in NIR region, NIR2009 The 14th International Conference of Near Infrared Spectroscopy, November 9 - 13, 2009, Bangkok.
- (2) Akifumi Ikehata, Absorption sensitive surface plasmon resonance for enhancing NIR spectra, International Symposium "Frontier of Near Infrared Spectroscopy", March 3, 2009, Research Center for NIR spectroscopy, Osaka.
- (3) Akifumi Ikehata, Absorption Sensitive Surface Plasmon Resonance Condition

for Molecular Orientation Detection, PITTCON2009, March 8-13, 2009, Chicago.

- (4) 池羽田 晶文, 吸収応答 SPR の偏光特性を利用した高感度反射分光法の可能性, 日本分析化学会第 57 年会, 2008 年 9 月 10 日~12 日, 福岡大学.
- (5) 池羽田 晶文, 吸収応答 SPR の偏光特性を利用した分子配向解析の可能性, ナノオプティクス研究グループ 第 17 回研究討論会 同時開催 第 6 回 プラズモニクスシンポジウム (エポカルつくば) 2008 年 6 月 26 日~27 日

[図書] (計 1 件)

- (1) 池羽田 晶文, 尾崎 幸洋, シーエムシー出版, プラズモンナノ材料の最新技術, 監修 山田 淳, 2009 年, 第 5 章 3 節近赤外センシング, pp.184-193.

[その他]

ホームページ等

<http://science.kwansei.ac.jp/~ozaki/NIRthemes.html> (研究紹介のページ)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池羽田 晶文 (IKEHATA AKIFUMI)

独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品総合研究所 食品分析研究領域・主任研究員

研究者番号：40342745