遠紫外-深紫外領域での表面プラズモン共鳴センシングにおける 分子の電子励起との相互作用

Surface plasmon resonance sensing interacting with molecular electronic transitions in far- and deep-ultraviolet regions

阪大院基礎工¹,東大生研²,関学大院理工³,静大院工⁴ ⁰田邊一郎¹,田中嘉人²,渡利幸治³, Taras Hanulia⁴,後藤剛喜³,居波涉⁴,川田善正⁴,尾崎幸洋³

Osaka Univ. ¹, Tokyo Univ. ², Kwansei Gakuin Univ. ³, Shizuoka Univ. ⁴ ^oIchiro Tanabe ¹, Yoshito Tanaka ², Koji Watari ³, Taras Hanulia ⁴, Takeyoshi Goto ³, Wataru Inami ⁴, Yoshimasa Kawata ⁴, Yukihiro Ozaki ³ E-mail: itanabe@chem.es.osaka-u.ac.jp

【序言】近年、可視域よりも高いエネルギーや強い電子共鳴を利用する観点から、紫外プラズモニクス研究が注目を集めている。 我々は最近、遠紫外(FUV, <200 nm)から深紫外(DUV, <300 nm)領域を利用した新しいプラズモン共鳴(SPR)センサーの可能性を提案し、報告してきた[1]。本発表では、アルミニウム(AI)薄膜の上に滴下した分子の電子遷移と FUV-DUV-SPR との相互作用が、センシングに及ぼす影響について報告する。

【実験】独自に開発した減衰全反射型(ATR型)の FUV-DUV 分光 装置を用いて、サファイヤプリズム界面に蒸着した AI 薄膜からの反射スペクトルを測定する[1]。本系の大きな特徴として、プリズムを介して光路部と試料部が分離されており、AI 表面は大気解放されているため、環境を自由に制御できる点が挙げられる。本研究では、AI 表面に、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP)、水、2-propanol、2-butanol、1-octanol、N,N-dimethylformamide (DMF)、または HFIP と DMF の混合液を滴下した場合の、入射角度 70° での反射スペクトルを測定した。 DMF のみ、測定波長域に強い電子吸収をもっている点が、重要な点である(**Figure 1a**)。また、金(Au)をもちいた可視 SPR センサーとの比較もおこなった。

【結果と考察】 DMF の HFIP 溶媒中での AI の反射スペクトルを Figure 1b に示した。 DMF の屈折率 $(n_D = 1.429)$ は HFIP $(n_D = 1.275)$ よりも高いため、 DMF の濃度が高いほど SPR 波長はレッドシフトとした。 測定波長域に吸収をもたない試料 (水やアルコール類) と比較すると、 DMF は SPR 波長を大きくシフトさせることが明らかである (Figure 1c)。 可視域では DMF も他の試料と同様に吸収をもたないため、 Au の SPR 波長測定では、 DMF による SPR波長シフトの増強は見られなかった (Figure 1d)。 したがって、 DUV-FUV 領域における分子の電子励起波長に SPR 波長を合わせることで (本系では入射角度を制御することでそれが可能である)、物質選択的な高感度測定の実現が期待できる。

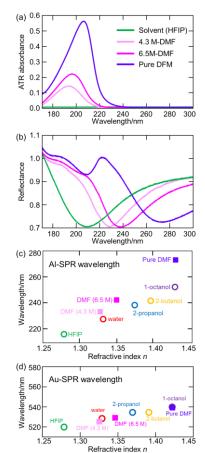


Figure 1 (a) Reflection spectra of DMF and its mixture with HFIP and (b) reflection spectra of the AI film in these liquids. (c) AI-SPR and (b) Au-SPR wavelength dependence on the refractive index *n* at 589.3 nm of the samples (open circles) without or (filled squares) with absorbance in the DUV region.

[1] I. Tanabe et al, Opt. Express, 2016, 24, 21886; Sci. Rep., 2017, 7, 5934; Chem. Lett., 2017, 46, 1560.