

研究種目：個人研究

研究期間：平成 29 年 10 月～平成 30 年 9 月

研究課題名：遠紫外域の強みを活かした表面プラズモン共鳴センサーの開発

ラボ長

所属：機能物質化学

氏名：田邊一郎

研究成果

(1) 高いセンサー感度、(2) 物質選択的センシング、(3) 極表面の空間選択的センシングという 3 つのアドバンテージを期待して、波長 300 nm 以下の遠紫外～深紫外域の光を利用した、表面プラズモン共鳴(Surface plasmon resonance: SPR)センサーの開発を目的に、アルミニウムの周囲の環境に依存した SPR 特性の測定を行った。独自の減衰全反射(Attenuated total reflectance: ATR)型分光装置を用いることで、従来は真空下でしか測定することができなかった、遠紫外領域での SPR 特性をも測定することができる。

研究期間内において、まず、異なる屈折率をもつ各種溶媒をアルミニウム薄膜上に滴下し、それに応じた SPR 波長のシフトを観測した(Figure 1)。強調すべき点として、ここで示した溶媒は全て測定波長域に吸収をもたない物質であり(Figure 1a)、後述するように屈折率が高い溶媒ほど SPR 波長がレッドシフトする(Figure 1b)。

次に、測定波長域に強い吸収をもつ DMF (*N,N*-dimethylformamide)を SPR センサーのモデル検出分子として、Figure 1 と同様にアルミニウムの SPR 波長の測定を行った(Figure 2)。なお、DMF は可視域では Figure 1 の物質と同様に吸収をもたない透明な物質である。

Figure 1 と Figure 2 で得られた SPR 波長を縦軸に、アルミニウム上に滴下した物質の屈折率を横軸にとったものが Figure 3 である。ただし、横軸の屈折率は、DMF も吸収をもたない可視域での測定値でプロットしている。その結果、今回の測定波長域で吸収をもつ DMF (Figure 3 の四角プロット)は、吸収をもたない他の物質 (Figure 3 の丸プロット) よりも SPR 波長をより大きくシフトされることがわかる。

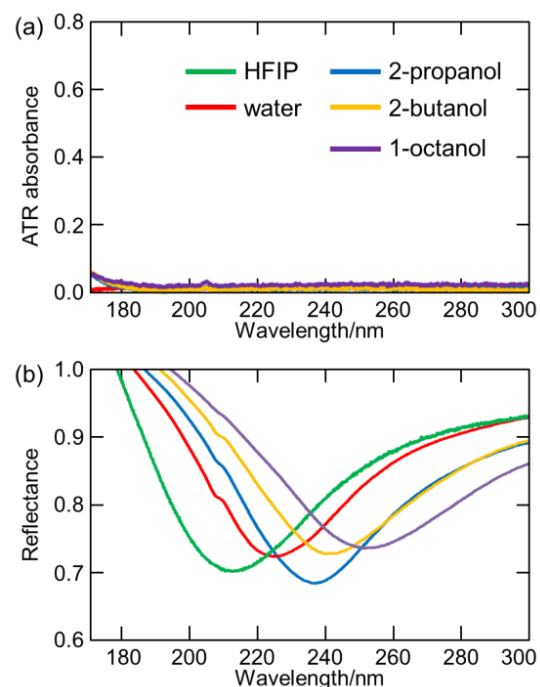


Figure 1. (a) Absorption spectra of HFIP, water, 2-propanol, 2-butanol, and 1-octanol. (b) Reflection spectra of the Al film coated by the above liquids.

これは、吸収波長において物質の屈折率が顕著に変化する（屈折率の異常分散）ために、屈折率に依存する SPR 波長も大きく変化したためである。これらは、冒頭に記載した遠紫外から深紫外域を利用することで期待されるアドバンテージのうちの(1) 高いセンサー感度、(2) 物質選択的センシングを実証する結果だといえる。すなわち、測定する SPR 波長域に吸収をもつ物質はより大きく SPR 波長をシフトさせるため、その物質を選択的かつ高感度に測定することができる。SPR 波長は光の入射角度を変化させることでも制御することができるため、測定したいターゲット分子の吸収波長に SPR 波長を合わせることで、目的とする物質の選択的高感度センシングが可能になると期待している。

SPR センサーにおいて主な検出対象分子となっている生体分子やタンパク質などの多くは、可視域に吸収をもたない透明な物質であるため、上記のような物質選択性を期待することができない。実際、Au 薄膜を用いて可視域で同様の実験を行ったところ、DMF と他の分子との間で SPR 波長を波長のシフトは見られなかった(Figure 4)。このことから、期待した遠紫外-深紫外領域の独自の強みを示すことに成功したと言える。

さらに最近では、冒頭に記載した(3) 極表面の空間選択的センシングというアドバンテージを実証するための実験を進めている。ここまで示してきた実験結果は、全てバルク量の液体試料をアルミニウム薄膜の上に滴下して、その SPR 波長を測定した。それに対し、スピコート法によって、アルミニウムの上にナノメートルオーダーの有機薄膜を形成し、それによる SPR 波長のシフトを検出することで、本系の表面感性を実証しようと考えている。現在はそのため薄膜形成条件の最適化などを進めている。なお、この表面感性は、従来の可視域よりも波長の短い光を用いていることで、SPR 波長をセンサーの測定空間に相当するエバネッセント波の染み出し深さが浅くなるため（計算では 10 分の 1 程度になる）、より金属表面の変化を鋭敏に検出すると期待するものである。フレネルの式に基づくシミュレーションによると、2 桁以上の感度向上が期待できる。

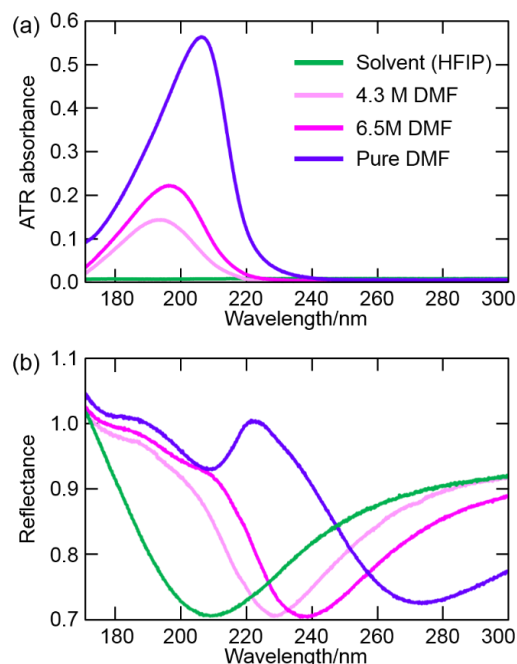


Figure 2. (a) ATR absorption spectra of DMF and its mixtures with HFIP and (b) reflection spectra of the Al film coated by the above liquids.

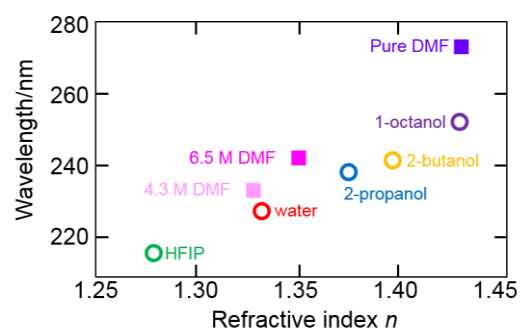


Figure 3. Dependence of Al SPR wavelength on the refractive index (589.3 nm) of samples not absorbing (open circles) or absorbing (filled squares) at 170–300 nm.

これは、吸収波長において物質の屈折率が顕著に変化する（屈折率の異常分散）ために、屈折率に依存する SPR 波長も大きく変化したためである。これらは、冒頭に記載した遠紫外から深紫外域を利用することで期待されるアドバンテージのうちの(1) 高いセンサー感度、(2) 物質選択的センシングを実証する結果だといえる。すなわち、測定する SPR 波長域に吸収をもつ物質はより大きく SPR 波長をシフトさせるため、その物質を選択的かつ高感度に測定することができる。SPR 波長は光の入射角度を変化させることでも制御することができるため、測定したいターゲット分子の吸収波長に SPR 波長を合わせることで、目的とする物質の選択的高感度センシングが可能になると期待している。

これらの検討を進めた後に、次のステップとしては、広く実用化されている SPR の系により近づけるため、例えば抗体の単層膜をアルミニウム薄膜上に成膜し、それに吸着する抗原の検出などを行い、従来の可視 SPR センサーとの比較を行う。このようなバイオセンサーにおいては、金属薄膜極表面の変化が重要であり、かつ多くの抗原や抗体が可視域では吸収をもたないのに対して紫外域では吸収をもつため、これまでモデル系で進めてきたアドバンテージを最大限に活かした系が構築できると期待している。

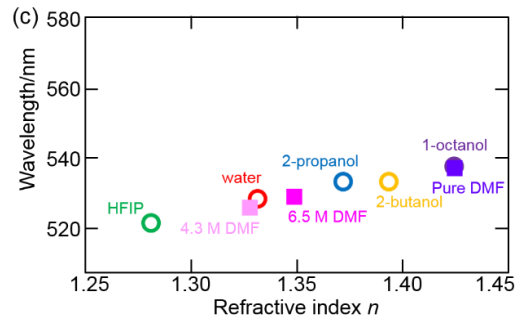


Figure 4. Dependence of Au SPR wavelength on the n values (589.3 nm) of different samples.

キーワード : Surface plasmon resonance (SPR)、SPR センサー、遠紫外、深紫外

研究経費 (H29 年度) の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	450,000 円	0 円	0 円	0 円	450,000 円

共同研究者等

(1)共同研究者 (氏名・所属)

(2)研究協力者 (氏名・所属・学年 (学生の場合))

清水武蔵 (化学応用科学科合成化学コース、B4)

発表論文等 (平成 30 年 3 月 31 日現在)

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

[雑誌論文]

- Tanabe*, Y. Y. Tanaka*, K. Watari, T. Hanulia, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, “Aluminum Film Thickness Dependence of Surface Plasmon Resonance in the Far- and Deep-Ultraviolet Regions” **Chem. Lett.**, 46, 1560-1563 (2017).
- Tanabe*, Y. Y. Tanaka*, K. Watari, T. Hanulia, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, “Far- and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensors Working in Aqueous Solutions Using Aluminum Thin Films” **Sci. Rep.**, 7, 5934 (2017).

[学会発表]

● **October/27/2017 (Invited)**

I. Tanabe

“Unique property of Al-based far-and deep-ultraviolet SPR sensor”

International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2017 (East China Normal University, Minhang campus, Shanghai, China), 15:05-15:25

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

[申請中]

科研費（若手）：遠紫外光を利用した極表面敏感なプラズモン共鳴センサーの開発

参考となるHP等

<https://sites.google.com/site/1985itanabe0415/home>