

表面プラズモン共鳴近赤外分光法を用いたアラキシン酸 LB 膜の屈折率と構造の研究

(関西学院理工) 小原一朗, 池羽田晶文, 平野義明, 尾崎幸洋

【序】我々が独自に開発した表面プラズモン共鳴近赤外分光法(Surface Plasmon Resonance Near InfraRed 以下 SPR-NIR)¹⁾を用いて Langmuir-Blodgett(LB)膜の屈折率について調べた。開発した SPR-NIR 分光法は全反射吸収(ATR)法に基づく Kretschmann 配置であるため金表面近傍のわずかな数百 nm ~ 数mm 領域の情報を得ることが可能である。一般に LB 膜の屈折率は分子配向があるため複屈折を考慮する必要がある²⁾。今回、我々は近赤外領域における屈折率の分子配向依存性についてアラキシン酸 LB 膜を用いて調べた。

【実験】アラキシン酸 LB 膜を累積条件、表面圧 25 mN/m、基板昇降速度 5 mm/min、ただし、第一層目は 3 mm/min、垂直浸漬法により作成した。図 1 に示すように金薄膜を真空蒸着したガラス基板($n_D = 1.517$)に LB 膜を累積し、内部反射するように配置したプリズム上にその基板を置いた。金薄膜の厚さは 16.5 nm であった。プリズムと FT-NIR 分光器を光ファイバで接続した。光の入射角度は 46.0 ~ 59.0° の範囲で 0.05° おきに変化させた。偏光子を用いて NIR 領域における吸収スペクトル測定を行った。s 偏光成分($I_{//}$)と p 偏光成分(I_{\perp})で吸光度 A_E を次のように定義した。

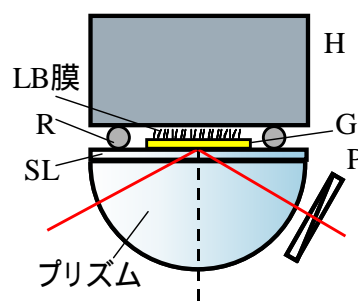


図 1: プリズム近傍の配置図, H: 加熱装置, R: スペース, G: 金薄膜, SL: ガラス基板, P: 偏光子

$$A_E = -\log\left(\frac{I_{\perp}}{I_{//}}\right) \quad (1)$$

同様に金蒸着をしない基板で LB 膜の ATR 測定を行った。また、基板を 100 , 5 分間加熱をした後、同様の測定を行った。

【結果と考察】図 2(A)はアラキシン酸 101 層累積膜の SPR-NIR(実線)と ATR(破線)測定結果を示している。SPR-NIR スペクトルは角度ごとのスペクトルを重ねて表示している。例えば太線で示した 55.0° の結果では 5200cm⁻¹ に吸収が観測されるが、これらは SP による共鳴吸収ピーク(SPR ピーク)である。SPR は入射光の界面平行成分の波数ベクトルが表面プラズモンの持つ波数ベクトルと一致するとき起きるので、入射角度の変更によって共鳴波数を変化させることが可能である。また、SPR ピ

ークが試料の吸収帯と重なると、SPR ピークが変調を受け、見かけ上吸収スペクトルが増強される場合がある。図 2(A)の結果では、入射角度の変更に伴う SPR ピークの高波数シフトは見て取れるが、試料の吸収の増強は見られなかった。加熱後の SPR-NIR 測定結果を図 2(B)に示す。加熱により SPR ピークは強度が下がり、低波数シフトした。また SPR ピークの幅は広くなった。図 2(C)の ATR 測定結果は図 2(A), (B)の破線スペクトルを拡大したものであり、上に加熱前、下に加熱後の角度 55.0°における ATR スペクトルをそれぞれ示す。加熱前後ともに試料の吸収が下向きに観測された。これらは基板平面に対してほぼ平行な膜面内にある吸収が s 偏光成分で強く得られたことを示唆し、SPR-NIR スペクトルにおいて試料の吸収の増強が観測されなかったことと対応する。

共鳴波数の関数として共鳴角 θ_{spr} が求められれば次式から屈折率を求められる³⁾。

$$\tilde{n}_s = \sqrt{\frac{n_m^2 n_p^2 \sin^2 \theta_{spr}}{n_m^2 - n_p^2 \sin^2 \theta_{spr}}} \quad (2)$$

ここで \tilde{n}_s , n_m , n_p はそれぞれ試料、金属、プリズムの屈折率を表す。この式で求めた結果を図 3 に示した。4000-6000 cm^{-1} の近赤外

領域においてアラキシン酸 LB 膜 101 層の屈折率は 1.2 程度であった。また加熱により LB 膜の屈折率が 0.2 程度上昇した。これは LB 膜の配向の乱れを示唆する。式(2)は金薄膜の厚さ依存性を含まない近似式であり、特に高波数側で実際の屈折率より値が大きく見積もられている可能性がある。式(2)を改良した、金薄膜の厚さの影響を補正した式を検討中である。

【参考文献】

- 1) A. Ikehata, T. Itoh, and Y. Ozaki, *Anal. Chem.*, **76**, 6461, 2004.
- 2) K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964, 1937.
- 3) E. Kretschmann and H. Reather, *Z. Naturforsch.*, **23 a**, 2135, 1968.

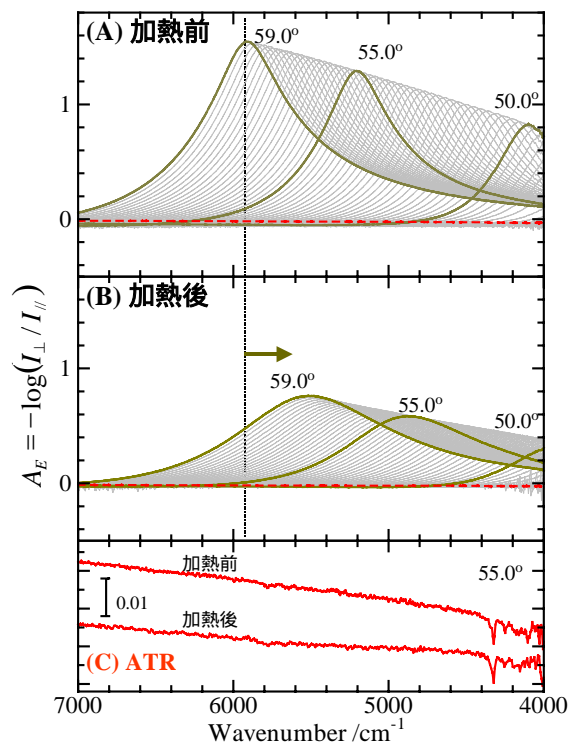


図 2: 加熱前後の SPR-NIR と ATR 測定結果, (A)加熱前, (B)加熱後, (C) (A)と(B)中の破線で示した ATR スペクトルの拡大図

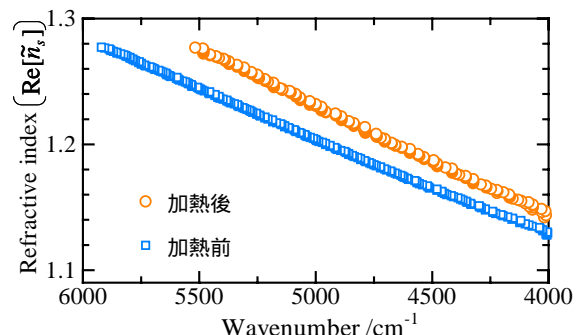


図 3: SPR-NIR スペクトルより求めた屈折率