

(関学大理工・湖南大\*) 池羽田 晶文, 伊藤 民武, 蔣 健暉\*, ○尾崎 幸洋

【序】近赤外分光法は，赤外分光法に比べて水の吸収が弱く水溶液系の分析が容易であること，前処理が不要でその場観測ができること，また光ファイバーによる遠隔測定が可能であるなどの利点から多方面への応用が進んでいる．しかし，近赤外領域における吸収はそもそも微弱なため，微量分析に向かないという弱点がある．そこで，我々は表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance: 以下 SPR と略す) を利用した高感度近赤外分光法の可能性について検討してきた [1]．この方法は実屈折率応答型 SPR センサーで汎用されている Kretschmann 配置に基づき，複素屈折率の虚部，即ち試料の吸光度を増強させて観測するものである．実屈折率型の SPR センサーはすでに製品化され，生化学の分野で広く用いられているが，吸収応答型 SPR は 60 年代後半から現在まで可視域においてわずか数例報告がなされているだけであり [2, 3]，近赤外域への適用例は未だない．今回，計算機を用いた理論的予測と平行して実際に装置を作製し，入射角度，金属薄膜の厚さ等の条件に対する試料の吸光度増強について詳細な評価を行った．

【実験】図 1 に示すような半円筒プリズム (BK7) に金を数 10nm の厚さに蒸着した光学配置 (Kretschmann 配置) のアタッチメントを作製した．水や各種溶媒をサンプルとし，入射光の角度及び銀薄膜の厚さを変えて測定した．なお，スペクトルの測定は光ファイバーで連結された FT-NIR 分光器 (Bruker Vector22/N) を用い， $4\text{cm}^{-1}$  の分解能で行った．吸光度  $A$  は偏光子を S 偏光としたときの反射光強度を  $\text{Background}(R_{\parallel})$ ，次に偏光子を回転して P 偏光とした場合を  $\text{Sample}(R_{\perp})$  として  $A(\theta, d) = -\log R_{\perp}/R_{\parallel}$  により求められる．この手順を順次入射角度を変えて繰り返す．なお，サンプルはあらかじめ金属表面に滴下しておけば Background 測定時にも取り去る必要はない．偏光子の回転並びに入射角度変化はステッピングモーターによりスペクトル測定と連動して自動的に実行できるようにデザインした．なお，比較のため全反射吸収測定 (以下 ATR．入射角度  $\theta$  は  $66^{\circ}$ ) も行ったが，この場合は偏光子及びスリットは用いず，試料を乗せない状態のスペクトルを Background とした．

【結果と考察】図 2 に厚さが異なる金薄膜 ((a)11nm, (b)18nm, (c)29nm) を用いた水の SPR スペクトルを実線にて示す．いずれも入射角度を  $59^{\circ} \sim 65^{\circ}$  の範囲で  $0.2^{\circ}$  ずつ変えて測定した結果である．比較のために水の近赤外 ATR スペクトル (金薄膜が無い場合) を点線で示した．

入射角度を変えると SPR ピーク位置は波数方向にシフトするが，特にサンプルの吸収バンド (ここでは OH 非対称伸縮と変角振動の結合音:  $5730\text{cm}^{-1}$  近傍, inset に拡大) と SPR ピークが重なった場合に大きな吸光度の増強が起きていることがわかる．通常の近赤外スペクトルと比較する場合，これらの SPR スペクトルの包絡線を議論する必要がある．包絡線はスペクトル群の上端と下端の両方を議論

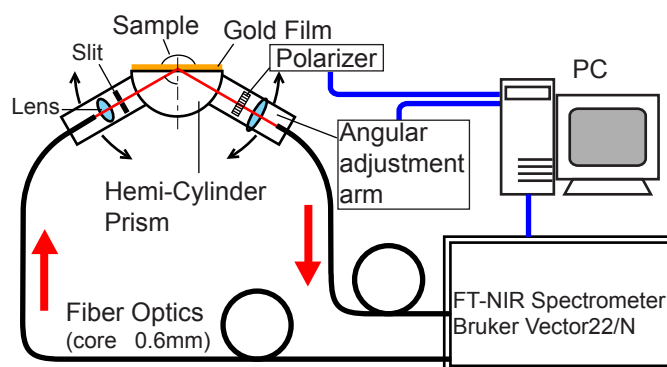


図 1. 実験装置の概略

できるが、特に上端の包絡線では金属薄膜の厚さによって正負両方向 ((a)(b) では正, (c) では負) に増強の効果が現れることがわかる。これらの実験結果は加野らの理論的予測と一致する [2]。これらのスペクトルは、あくまでも試料の複素屈折率による SPR バンドの変調であるため、通常の近赤外スペクトルや ATR スペクトルとの単純な比較はできないが、シグナルの増強という点では 10 倍以上の増強因子が得られたと言える。

次に実験結果を検討するため、フレネルの式を応用した理論から金属膜厚、入射角度などのパラメータを変えて数値計算を行った。吸光度の絶対値に入射光の分散に起因するずれがある以外、図 2 に示す SPR スペクトルはほぼ完全に再現できた。実験的には不可能だが、数値計算ならば実屈折率が等しく吸収のない試料を仮定することができる。これによって SPR バンドの寄与を取り除き、増強された試料の吸光度をだけを算出することができる。図 3 は  $5173\text{cm}^{-1}$  において実際の水の吸光度 (ATR 条件で約 0.01) を仮定して計算した入射角度、及び金薄膜の厚さに対する増強された吸光度  $A_E$  の等高線プロットである。これによれば  $\theta = 61.2^\circ$ ,  $d = 21\text{nm}$  付近の条件において正の吸収が (ピーク強度  $A_E = 56.26$ )、一方  $\theta = 61.0^\circ$ ,  $d = 25\text{nm}$  付近の条件において負の吸収 ( $A_E = -47.9$ ) が得られると予想される。今回の実験で用いた金薄膜は図中のそれぞれの点線に対応する。これによって吸光度が (a)(b) では正, (c) では負に増強されたことが理論からも確認できる。このように理論からは 100 倍以上の吸光度の増強が予想されたが、今後金薄膜の厚さなどの条件制御、光学素子の分散を考慮した入射角度の狭角化などの改良によってこれに近い実験値を得ることが可能と考えている。当日は SPR スペクトルの意味と解析法についてより詳しく議論する。

## References

- [1] A.Ikehata, T.Itoh, X.Li, J.Jiang and Y.Ozaki, *Appl.Phys.Lett.*, accepted.
- [2] H. Kano and S. Kawata, *Appl. Opt.*, **33**, 5166 (1994).
- [3] K. Kurihara and K. Suzuki, *Anal. Chem.*, **74**, 696 (2002).

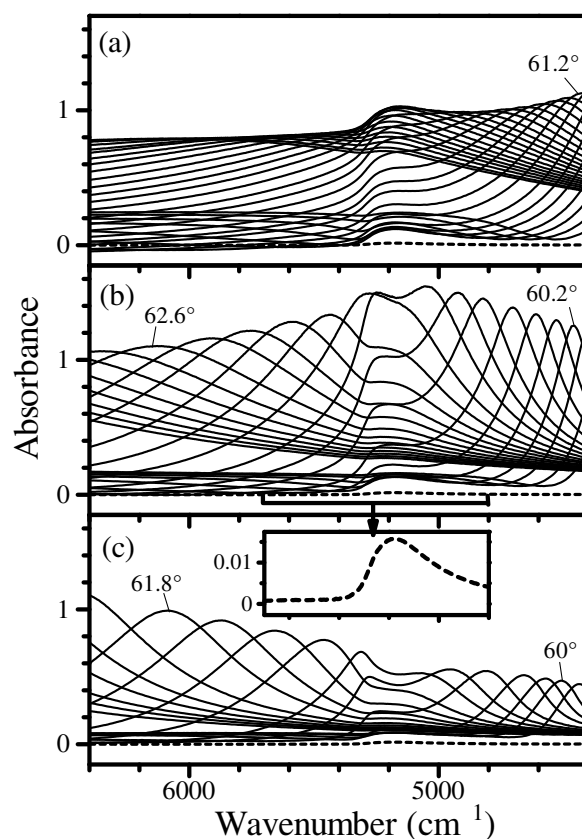


図 2. 水の近赤外 SPR スペクトル

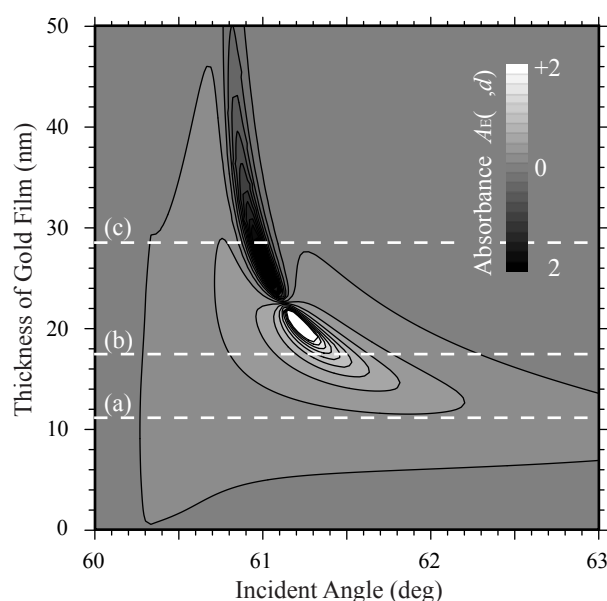


図 3.  $5173\text{cm}^{-1}$  における吸光度の増強条件