

最近の技術から

光励起表面プラズマ振動を利用した化学センサー

河田 聡・南 茂夫

大阪大学工学部応用物理学教室 〒565 吹田市山田丘 2-1

1. はじめに

従来のラボ用化学分析機器にかわり、光学および分光学的技術を用いた小型で軽便な化学センサーの実現が期待されている。光波利用の化学センサー（とくに光ファイバを用いたタイプが多い）としては、呈色試薬あるいは蛍光試薬を用いたものが一般的であるが¹⁾、ここで紹介する表面プラズマ振動を利用した化学センサーは、サンプルの化学反応を伴わない非試薬的なセンサーであり、かつ光波利用センサーとしての特長（非電氣的であるので電気火花による発火の恐れがないことや電磁誘導の妨害を受けないこと等）を有している。装置的には、Abbeの屈折計やエバネッセント波の光吸収を利用するATR (attenuated total reflection) 法との類似性があるが、原理的には表面プラズマ振動の共鳴現象を利用するため、より高い感度と精度および安定性が得られる。

本稿では、表面波プラズマ振動光センサーの原理²⁾と、その化学センサーとしての応用例³⁾を紹介する。

2. 光励起表面プラズマ振動

金属は、自由電子が固定した陽イオンの背景に対して動く固体プラズマと見なすことができるが、その表面には表面電荷密度波として、表面プラズマ振動が存在する。表面プラズマ振動を励起させるためには、加速電子を金属表面に衝突させる方法が、金属物性研究等においてよく用いられているが⁴⁾、電磁波との結合によるいわゆる光励起法がセンサー応用としては実用的に興味深い⁵⁻⁷⁾。この場合、表面プラズマ振動の波数ベクトル K_{sp} は金属表面と接する媒質中の光の波数ベクトル K_i より常に大きい（図1参照）、そのままでは光によって表面プラズマ振動を励起することはできない。

そこで、金属表面に回折格子を刻み、回折格子の K ベクトルを介して光とプラズマ振動とを結合させる方法⁶⁾と、金属表面と接する媒質より高屈折率な物質中の光のエバネッセント波との結合法⁶⁾とが提案されている。後者の方法では、金属を薄膜化しその裏面に高屈折率プリ

ズムを密着させることにより、金属裏面からのエバネッセント波でプラズマ振動を励起することができる⁷⁾。図1においては、振動数 ω_0 の光波（プリズム中の波数 K_2 ）の界面方向の波数ベクトル成分 K_{2z} が K_{sp} と結合する。

表面プラズマ振動の分散関係 $K_{sp}(\omega)$ は、金属薄膜の複素誘電率 $\epsilon_m(\omega)$ とそれに接する物質の誘電率 ϵ_s でもって

$$K_{sp}(\omega) = (\omega/c) \sqrt{\epsilon_m(\omega)\epsilon_s / (\epsilon_m(\omega) + \epsilon_s)} \quad (1)$$

と表わすことができ、 $\epsilon_m(\omega)$ または ϵ_s のうち一方が既知のとき、他方が $K_{sp}(\omega)$ より求まることより、金属の誘電率測定⁷⁾ や物質の屈折率測定⁸⁾ にこの原理を応用することができる。

3. 化学センサーへの応用

上述の原理を用いた光応用化学センサーの例を図2に示す³⁾。これは、面発光LED光源のKöhler照明系と、プリズムにコーティングされた銀薄膜センサー部、およびフーリエ変換光学系とイメージセンサーによる角度分解測光系から構成される。このシステムにおいて、異なるベクトル方向 K_2 をもつ光波は同時にサンプル・金属膜界面に入射し、それらの反射光はおおのイメージセンサーの異なる素子でマルチチャンネル検出される。実際には、特定の角度の光波のみが、その境界面方向ベクトル K_{2z} でもって K_{sp} と結合し（図1参照）、表面プラズマ振動を励起し、反射光エネルギーを失う。入射角 θ は図1において、 $K_{2z}(\omega)$ を決定し、LEDの中心波数 ω_0 に対し適当な入射角の光のみがプラズマ振動を励起することができる。すなわち

$$K_{2z}(\omega_0) = K_2(\omega_0) \sin \theta = K_{sp}(\omega_0) \quad (2)$$

したがって、この角度を求めることにより、(1)式から測定物質の誘電率 ϵ_s が求まる。

このセンサーは液体やガスの濃度センサーとして利用でき、たとえば水分計として用いることができる。図3はエタノール純度測定（不純物として水が含まれる）の例である³⁾。水分濃度の違い（図3では水0.4%および

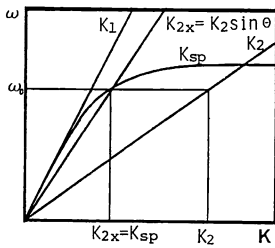


図 1 分散曲線
 K_{sp} : 表面プラズマ振動, K_1 : サンプル中の光波, K_2 : プリズム中の光波

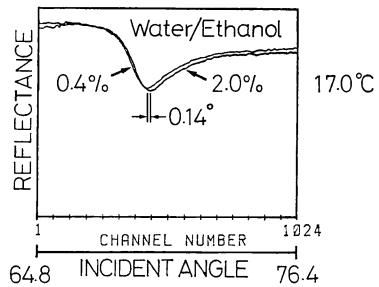


図 3 エタノール中水分濃度測定例
 横軸: 励起光入射角, 縦軸: 反射率³⁾

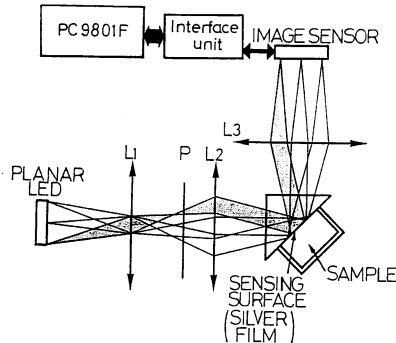


図 2 光励起表面プラズマ振動化学センサーのシステム構成³⁾

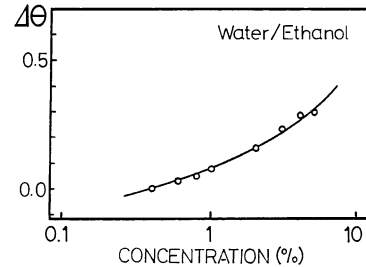


図 4 検量線 (エタノール中水分濃度対表面プラズマ振動角)³⁾

2.0%) によりエタノールの誘電率が変化し, 反射光強度の角度に対する減衰ピークの位置が変わる. 試作システムによって得た濃度対吸収ピーク角度の検量線を図 4 に示す. 従来, アルコール中の微量水分濃度の光学・分光学的検出は困難であり, 試薬法に頼らざるをえなかったが, 本システムによれば, *in situ* 計測が可能となった.

4. おわりに

本センサーの装置面での特徴は, 角度走査機構を Köhler 照明系とフーリエ変換光学系, およびマルチチャンネル検出法の採用により非駆動化したことにある. さらに, 光ファイバを照明光用プローブ, ファイバ・バンドルを反射光伝送に使い, センサー部をマイクロオプティクス化すれば, 光センサーヘッドとして, より実用的なものになると思われる. また, LED 光源の Köhler 照明系をレーザー・ダイオードの臨界照明系におきかえ

れば, システムはよりコンパクトになる. 一方, 解決すべき問題はサンプルの屈折率の温度依存性であるが, これは, やはり光励起表面プラズマ振動を用いた温度センサーを組み込み, 温度モニタリングあるいは温度コントロールを行なうか, レファレンスセルを設け, 温度補償を行なう方法等が考えられる.

文 献

- 1) 南 茂夫: 応用物理, **55** (1986) 56-62.
- 2) K. Matsubara, S. Kawata and S. Minami: *Tech. Dig. 4th Int. Conf. Optical Fiber Sensors*, Tokyo (1986) pp. 287-290.
- 3) K. Matsubara, S. Kawata and S. Minami: "Optical chemical sensor based on surface plasma measurement," *Appl. Opt.*, submitted; 松原浩司, 河田 聡, 南 茂夫: 第 34 回応物連合講演会予稿集 (1987) p. 598.
- 4) R. H. Ritchie: *Phys. Rev.*, **106** (1957) 874-881.
- 5) E. A. Stern: *Phys. Rev. Lett.*, **19** (1967) 1321-1324.
- 6) A. Otto: *Z. Phys.*, **216** (1968) 398-410.
- 7) E. Kretschmann: *Z. Phys.*, **241** (1971) 313-324.
- 8) C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind: *Sens. Actuators*, **3** (1982/83) 79-88.

(1987 年 4 月 30 日受理)