テラヘルツ領域のエバネッセント光を もちいた水溶液の研究

田 中 耕 一 郎^{1,2}

¹京都大学物質-細胞統合システム拠点 ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

²CREST, JST ☎ 102-0075 東京都文京区本郷 2-40-13

(2011 年 9 月 26 日受付 ; 2011 年 10 月 27 日掲載決定)

Water Dynamics and Hydration Effects in Water Solutions Studied by THz Time-Domain Attenuated Total Reflection Spectroscopy

Koichiro TANAKA^{1,2}

¹Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University, Kyoto 606-8501

²Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Corporation (JST),
Tokyo 102-0075

(Received September 26, 2011 ; Accepted October 27, 2011)

Recent developments of terahertz time-domain attenuated total reflection spectroscopy (THz TD-ATR) have been reviewed. The technique has been applied to study water dynamics in terahertz region and hydration effect of bio-related molecules in water solutions.

KEYWORDS : terahertz, ATR, hydration, water, dielectric constant

1. は じ め に

水溶液の溶質の分析を行う簡便な方法をあげると、可視吸光度や電気伝導度、化学センサーなどがある。溶質の吸収が可視にあればそれをもちいれば定量分析できるし、特定の分子の検出には化学センサーが有効である。しかし、溶質がわからないときに、水溶液の分析をおこなうためには、赤外フーリエ分光 (FTIR) などの赤外域の振動分光をおこなう必要がある。しかし、水は OH 伸縮モードを始めとして赤外活性モードの吸収が大きいために、厚いセルを用いることはできないし、そのこともあって少量の含有物の分子振動の観測は通常の方法では難しい。そこでよく使われるのが、全反射減衰分光法 (Attenuated Total Reflection Spectroscopy, ATR 分光法) である。全反射とは屈折率の小さい媒質から大きい媒質に有限角度で光が入射されるときに、100% の光が

反射される現象である。例えば、ガラスでできた直角プリズムの直角を挟む 2 面のどちらかに垂直に可視光を入射させると、光は斜面に 45 度の入射角度で入射し、すべて反射される。すべて反射されると言っても、ガラス斜面の外側に光が全く存在しない訳ではない。プリズム斜面から波長程度の領域にはエバネッセント光として知られる局在した光が存在する。ATR 法はこのエバネッセント光の存在する領域に測定対象を設置することにより、分光分析を行う手法である。実際、FTIR 装置には ATR 法のためのオプションが存在し、溶液のスペクトルや粉末のスペクトルを簡便に測定することができる。

ここまでは、溶質の話を中心に進めてきたが、水の中に物質を溶解させたときには、水自身もその静的、動的特性を変えることが知られている。たとえば極性分子を水に溶かすと、水分子は極性分子に束縛され、その動的特性を大きく変える。これは「水和」と呼ばれている現象である。束縛されるので、デバイ緩和や集団的な水の運動が大きく変わることが予想されるが、詳細は未だよ

くわかっていないのが現状である。特に、生体関連材料、特にタンパクなどの巨大分子の活性には水和が大きく関わっていることが予想されているが、どのように水が動的に振る舞っているかは未解明である。純粋な水のなかでの水分子の運動は数十 GHz から 10 THz の領域に存在することから、その詳細を知るためにはテラヘルツ領域の分光をおこなう必要がある。しかし、この場合も水自身の吸収係数が大きいために、透過光の測定は難しい。著者のグループはこの数年テラヘルツ領域の全反射プリズムをもちいた全反射分光手法の開拓に取り組み、エバネッセント光をもちいた水溶液の研究を進めてきた。本稿では、装置の概要と最近の研究状況について述べたい。

2. テラヘルツ光とは何か

テラヘルツ光とはおよそ 300 GHz から 10 THz の周波数領域の光のことを指し、光子エネルギーに換算すると数 meV～数十 meV に対応する。この周波数帯域には、分子の回転スペクトル、巨大分子の振動モード、強誘電体等のソフトモード、超伝導ギャップ、半導体中の励起子の束縛エネルギーなどといった数々の励起モードが存在し、物性の観点からみると大変魅力的な周波数帯域である。様々な材料の中でも、生体分子は、室温 300 K の熱揺らぎが約 6 THz の振動エネルギーに相当することから生体機能と関連して強い関心が持たれている。特に、生体機能が発現される水溶液環境下での生体分子の分光は大変重要な課題となっている¹⁾。最近、あとで詳しく述べるテラヘルツ時間領域分光法 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) の開拓で、急速に様々な材料のテラヘルツに対する吸収係数や反射係数が測定されてきている。これらは、データベースとしても整備され公開されている²⁾。特に、生体関連分子の結晶に関しては様々な研究が行われ、アミノ酸や糖類の結晶においては多くの分子間振動モードが存在することが明らかにされてきた。これらの情報を用いた分光イメージングや薬品検査といったアプリケーションは実用化レベルに到達しようとしている。

前節でも述べたように水溶液に THz-TDS を適用しようとすると、たちまち問題に突き当たる。水の吸収係数は 1 THz で 200 cm^{-1} 程度なので、100 μm の厚さの水が存在すると、もはやテラヘルツ光は透過できない。加えて、アミノ酸や糖類を水に溶かして水溶液にすると、ほとんどの場合において特徴的な吸収ピークが消失する。これは、吸収ピークが分子間振動モードによるものであることに起因している³⁾。しかし、よく水溶液のスペクトルを眺めてみると、水のスペクトルから系統的に変化

している部分があることがわかってきた⁴⁻⁷⁾。水和現象や水の集団運動の変化が寄与している可能性が高い。

3. テラヘルツ全反射減衰分光法

テラヘルツ時間領域分光 (THz-TDS) は、パルステラヘルツ電磁波を試料に入射させ、試料を透過または反射させた後の電場の時間変化を測定し、フーリエ変換によってテラヘルツ領域の電場の振幅強度と位相の周波数成分を得るという分光法である。時間領域分光は、フェムト秒レーザーによってほぼシングルサイクルのテラヘルツ光が発生可能になったことで急速に発展した。THz 発生法、THz 検出法、THz-TDS については他の教科書⁸⁾に詳しく述べられているのでここでは詳細を省く。いずれにしても重要なのは、サンプルを透過した後の電場の実時間応答 $E(t)$ が測定できることである。 $E(t)$ をフーリエ変換することにより透過後の電場スペクトル $E(\omega)$ および位相スペクトル $\phi(\omega)$ が得られる。試料がない場合とある場合の光電場を計測することで、透過率 $T(\omega)$ および位相差 $\Delta\phi(\omega)$ が得られ、試料の複素屈折率 ($\tilde{n} = n + ik$) を直接得ることができる。

光学的に薄い試料に対しては、透過配置の時間領域分光が適用され数多くの有意義な成果を上げてきたが、吸収が大きく光学的に厚い試料では透過配置の測定は困難である。特に、蛋白質や DNA といった生体高分子の研究においては、吸収係数が高い溶液中に溶けた液体や粉体が対象になることが多く、溶媒による強い吸収や散乱の効果が問題となっている。これらの問題を打破するための手法として全反射減衰分光法 (ATR) とテラヘルツ時間領域分光 (TD) を組み合わせた時間領域 ATR (TD-ATR) 法が最近開発された^{4, 9, 10)}。TD-ATR 法は、Fig. 1 のようにプリズム底面に臨界角度以上で光を入射し、プリズム底面にしみ出たエバネッセント光と物質とを相互作用させ、その結果減少した減衰全反射率 (ATR) を観測するものである。エバネッセント光は、プリズム底面に垂直な方向には非伝播光として局在し、また試料表面で大きな電場振幅を持つため、実効的な相互作用長は通常の反射 (内部全反射ではない) よりも長くなり、反射率の減少として溶質の情報を観測し易い¹¹⁾。また、試料の深さ方向にはエバネッセント光は伝播しないので、粉体試料の測定では拡散反射は起こらず、また得られたスペクトルは粒径依存性をほとんど示さない¹²⁾。Fig. 2 に時間領域 ATR 法を行うために作成したプリズムを示す。一般的な透過配置の時間領域分光を用いて、放物面鏡によって THz パルスが絞られた位置にプリズムを挿入するだけで時間領域 ATR 分光装置は構築される。(b) は Dove プリズムと呼ばれ、入射光

と同軸上に全反射光を出射させるので、光学系の調整が容易である。

(b) は Dove プリズムのもつ色収差の問題がない 3 全反射面を持つプリズムである。材質としては、TPX 製 (屈折率 $n = 1.4$)、Si 製 ($n = 3.4$) と MgO 製 ($n = 3.1$) の 3 種類が試みられている。これらの材質は、遠赤外領

Fig. 1. (color online). Schematic picture of the time-domain attenuated total reflection (TD-ATR) spectroscopy. (Left) THz wave is totally reflected inside the prism with generating evanescent wave outside the prism. By setting a sample close to the prism, the sample may interact with the THz wave. One can measure the dielectric constant of the sample (ε_3) by measuring the attenuation of the reflected THz wave. (Right) Attenuated total reflection can be solved analytically as an electromagnetic problem with two interfaces. As a result, total effective reflection coefficient r can be represented by the equation below the figure. The dielectric constant ε_3 is determined through the equation.

Fig. 2. (color online). (a) Variety of ATR prisms for TD-ATR in THz region. From top to bottom, made by MgO, Si, TPX plastics. (b) Schematic diagram of Dove prism configuration. (c) Schematic diagram of Dove prism without color aberration.

域で高い透過率を有しているが、Si, MgO は THz 帯での屈折率が高いために比較的大きな屈折率を持つ液体試料の ATR 測定が可能である。MgO は可視光領域で透明であることから、(c) のようなプリズムの下面から試料に可視光を照射しながらの実験も可能である。反射率測定に必要な参照電場のデータは試料をプリズムの近傍から除去することで容易に得られ、フーリエ変換して求めた減衰全反射率 $ATR(d, \omega) = |E_{ATR}(\omega)/E_{ref}(\omega)|^2$ と位相変化 $\Delta\phi(d, \omega) = \text{Arg}(E_{ATR}(\omega)/E_{ref}(\omega))$ から試料の複素誘電率の導出が可能になる。結晶や粉体などの固体ばかりでなく液体の測定も可能である。その他、キャリアドープされた半導体の表面プラズモンモード¹⁰⁾や表面フォノン¹³⁾、メタマテリアル¹⁴⁾、水^{15, 16)}やアルコール⁷⁾、水溶液^{5, 6)}の観測にも大活躍している。

4. 水のテラヘルツ全反射減衰分光

TD-ATR 分光では微量の液体試料をプリズム底面に垂らすだけで測定が可能である。**Fig. 3** は水の複素誘電率を過去の誘電分光、赤外分光の結果とまとめて示したものである。実線で示された 0.3 THz から 7 THz のデータが TD-ATR 分光から得られた結果である。TD-ATR の結果は過去のデータと良い一致をしている。図に示された成分分解から、デバイ緩和モード (τ_1)、速い緩和モード (τ_2)、集団的な分子間伸縮振動モード (V_s)、偏角振動モード (V_L) に分解されることがわかる。光吸収の大き

Fig. 3. (color online). Real part (a) and imaginary part (b) of the complex dielectric constant of water.⁶⁾

さを反映する誘電率の虚部をみると、1 THz 付近では、デバイ緩和モードが最大の寄与をしており、速い緩和モード(τ_2)、集団的な分子間伸縮振動モード(V_s)がそれに続くことがわかる。速い緩和モード(τ_2)の温度依存性を精密に決定したところ、過去の報告とは異なり¹⁷⁾、緩和時間 τ_2 はほぼ温度依存しないことが明らかになった。これは、臨界緩和の振る舞いを示すことで有名な遅いデバイ緩和モード(τ_1)の温度依存性と大きく異なっている。この違いは、両者の起源が全く異なることを示している。デバイ緩和モードは水素結合した水分子の回転緩和であることから、速い緩和モードは水素結合していない自由な水分子の回転であると考えられる。実際、衝突モデルで緩和時間を常温・常圧の条件で、算出してみると、実験結果とよい一致を示した¹⁵⁾。この自由な水は、水素結合の生成消滅に代表される水の揺らぎによって過渡的に生じたものであると考えられるが、現在のところ、まだ議論は収束していない。

また、集団的な分子間伸縮振動モード V_s も水を理解する上で書かせないモードである。Fig. 4 (b) は水同位体 H_2O 、 D_2O 、 $H_2^{18}O$ に関する分子間伸縮振動モード(V_s)の感受率の虚部である。図からわかるように、このモードは同位体置換で大きく変化する。分子量が同じ

$H_2^{18}O$ と D_2O でピーク位置が異なるのは、この集団的な伸縮振動モードをもたらしている水分子間力が水素と重水素で異なることを意味している。ここでは詳細を省くが、この実験値から分子間伸縮振動モードの振動子強度を計算すると、 $H_2O > H_2^{18}O > D_2O$ の順序であることがわかった。これは、既に報告があるラマン散乱の散乱断面積の場合¹⁸⁾と完全に逆である。分子の対称性が良い場合は、赤外吸収とラマン散乱は反相関の関係があることを考えると、この明らかな反相関は水同位体の構造の乱れの大きさが $H_2O > H_2^{18}O > D_2O$ の順序であることを示唆している。 H_2O が D_2O よりも大きな構造乱れを持つことは、X 線ラマン分光の結果と一致している¹⁹⁾。これより分子間伸縮振動モードはランダムな環境を敏感に反映した赤外活性を持つことがわかった。

最後に、Fig. 4 (a) の水の誘電率虚部についてのべる。Fig. 3 (b) の水の誘電率虚部とくらべると、1 THz 以下の値が極端に減っていることがわかる。これは、固体になることで、いわゆるデバイ緩和モードが消失したことを意味している。かわりに、音響フォノンや V_s と同じ起源を持つと考えられる光学フォノンの構造が見えている。この実験事実はテラヘルツ分光が氷結状態のモニタに使える可能性を示している。

5. 水溶液のテラヘルツ分光

2 節で述べたように、水溶液のテラヘルツ分光は様々な問題を抱えているが、水和現象に着目することにより新たな展開が始まっている。ここでは、著者のグループの研究を紹介することにする。

水和現象はタンパク質や細胞膜の自己組織化した構造の形成・維持において重要な役割を果たしており、生体機能メカニズムの物理的な理解のための鍵となる現象である。したがって、これまでも水和状態を正しく評価することが求められ、様々な手法で調べられてきた。水和水分子は溶質分子との相互作用によって運動が束縛され、回転もしくは併進運動の時間スケールが遅くなる。このことを利用することで熱、粘性、マイクロ波誘電分光などによってその量や性質を調べることができる。しかし、水和数(1 分子あたりに水和している水分子数)に関しては、従来の方法では全水和数を決定することが難しかった。そこで水分子のダイナミクスの変化が顕著に表れるテラヘルツ領域の誘電関数を用いて、溶液中での水和状態を定量的に評価する手法を考えだした。

Fig. 5 は、水溶液のテラヘルツ領域における誘電関数から水和状態を評価する方法の原理を模式的に示したものである。図の縦軸は誘電損失である。GHz 領域を含めて低周波側では、様々な緩和時間を持った水和水の誘

Fig. 4. (color online). (a) Imaginary part of the dielectric constant of ice. (b) Imaginary part of the dielectric constant of several isotope waters in the intermolecular stretching mode (V_s).¹⁶⁾

Fig. 5. (color online). Schematic diagram of the dielectric loss (imaginary part of dielectric constant) of water solution: Large peak around 20 GHz (solid curve) is due to the slow relaxation mode of the bulk water. Dielectric losses originated from hydrated waters and solute molecules are also depicted. If all water molecules in the solution have bulk nature, dielectric loss should behave like a broken curve. Difference between solid and broken curves, one can extract the information of water, such as hydration number.⁵⁾

電緩和による損失が広い周波数範囲にわたって分布する。さらに溶質由来の緩和成分まで存在し、非常に複雑である。しかし、高周波の THz 領域に注目すると非常に単純で、THz 領域ではバルク水の緩和成分しか観測されないため、その緩和強度が減少するだけである。したがってその減少量を評価することで水和水に関する情報を引き出すことができる。しかし、予想される変化は非常に僅かであることから、微小な変化を安定に検出可能なテラヘルツ時間領域全反射減衰法 (TD-ATR) を用いて、試料の光学定数を決定した。また、試料温度の安定性を向上させるために、プリズム全体の温度を一定に保つ特別な ATR プリズムを用意した^{5, 6, 15, 16, 20)}。

Fig. 6 は、THz 領域における水とスクロース水溶液の複素誘電率である (25°C)。上部に示した実部は濃度によって大きな違いはない。これは、水とスクロース結晶の誘電率の実部に大きな違いはないためであると考えられる。一方、吸収を表す虚部は高濃度の水溶液ほど小さい。これは、スクロースの濃度を上げると、強い吸収を持つバルク水の濃度が下がるためだと考えられる。水溶液の複素誘電率から水和状態を表すパラメータを決定するために、水和効果を考慮して、水和状態を表すパラメータを含む形で理論的に水溶液の複素誘電率を記述した。詳細は文献⁵⁾に譲るが、局所電場を考慮することで得られる水溶液の理論誘電率を得た。ほとんどのパラメータは他の実験から決定することができ、3つのパラメ

Fig. 6. (color online). Concentration dependence of the dielectric constant of sucrose solutions.⁵⁾

ータだけがフィッティングで決定すべき値となる。

最小自乗フィッティングの結果得られた水とパラメータをまとめたのが **Fig. 7** である。上から、スクロース 1 分子あたりの水和数 (上段)、溶質と水和水の有効半径 (中段)、スクロース 1 分子の分極率 (下段) となっている。これらのパラメータは **Fig. 6** における実線で示したように複素誘電率を全ての濃度で非常に良く再現する。スクロース 1 分子あたりの水和数 n_h は濃度を上げると減少し、その低濃度極限では 30 を超える値を得た。トレハロースの水和数はスクロースと誤差の範囲内で一致し、やはり濃度を上げると減少する。この水和数は、他の手法で得られたスクロースの水和数と比較すると非常に大きい値になっている。このことから、テラヘルツ分光で求めた水和数は全水和数に近い値になっている可能性が高い。また、水溶液中における平均溶質間距離の考察から、濃度を上げると水和数が減少するのは高濃度水溶液中における水和水のオーバーラップが原因であると考えられる。分子を球と仮定したときの、水和水の半径 r_h は濃度に依存せずほぼ一定で、 $r_h/r_w \sim 0.9$ である (r_w はバルク水分子の半径)。また、溶質分子の半径 r_s は、結晶状態の溶質分子の半径 r_c で規格化してあり、その値は $r_s/r_c \sim 1.1$ である。この半径が決める体積は、1 分子あたりの有効体積であると解釈でき、分子の運動によって水分子がとりうる体積という意味である。したがって、水和水の半径がバルク水の半径より小さいのは、水

Fig. 7. (color online). Concentration dependence of the hydration parameters of sucrose. The radius of the hydrated water molecule r_h (solute molecule r_s) is normalized by that of the bulk water molecule r_w (the solute molecule in the crystalline state $r_c = 4.41 \text{ \AA}$ for sucrose). The shaded area shows the concentration range within which the hydrated water molecules overlap in water solutions. The hydration parameters plotted at 1.21 M are those of monosaccharide fructose molecule. The broken lines are drawn only to guide to the eye.⁵⁾

和水の運動が遅くなっていることを反映している。

また、溶質分子の半径が結晶中よりも水溶液中のほうが大きいのは、溶液中の方が拡散運動しやすいということを反映していると理解できる。また、スクロースの分子分極率は濃度に依存せず一定値が得られ、その値は他の周波数帯での値と比べることによって妥当な値であると言える。この方法の有効性を示すために、Fig. 7には1.21 Mのフルクトース水和溶液の水和パラメータも示してある。単糖類のフルクトースの水和数と分極率は、2糖類のスクロースの約半分の値が得られた。また、どちらの水溶液でも共通の和水水に関しては、半径比が2糖類水溶液とほぼ同じ値が得られた。したがって、正し

Fig. 8. (color online). Schematic picture of the hydration state of phospholipid bilayers.

く水和状態を評価できていると考えられる。以上により、THz領域の誘電応答を用いた本手法が正しく水和状態を評価できることがわかる。

最後に、もう少し大きな生体分子からなる構造の例を示そう。生体分子は水と相互作用することによって特徴的な自己組織化構造を形成している。なかでも生体膜は、両親媒性分子であるリン脂質の作る二重膜構造を基本構造とし、その維持には疎水性相互作用が欠かせないだけでなく、膜形態を本質的に決めている膜同士の相互作用にも水和状態が大きく関与していることが示唆されてきた (Fig. 8)²¹⁾。しかしこれまで、リン脂質二重膜表面の水和状態を直接観測するような決定的な方法がなかったため、水和状態と膜間相互作用や膜の自己組織化メカニズムの関係性については十分理解されてこなかった。そこで我々は、リン脂質 (1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine, 略して DMPC) マルチラメラベシクル水溶液に対して TD-ATR 分光を用いることによって、その水和状態の観測を行った²⁰⁾。その結果、純水に比べてリン脂質膜溶液では大きく誘電率が減少していることがわかった。これは、リン脂質膜によって水分子が束縛 (水和) され、その運動性が下がったことに起因している。スクロースで行った解析 (Fig. 7) と同様の解析をおこない、DMPC 1 分子あたりの水和数を求めた。Fig. 9 に DMPC マルチラメラベシクル水溶液の水和数のリン脂質濃度依存性を示す。横軸は水分子と DMPC 分子数のモル比 R であり、 R が大きいほど水の濃度が高い。X 線小角散乱の結果から $R = 35$ でほぼすべての水が 2 重膜間に存在し、 $R > 35$ では膜の外側に水

Fig. 9. Number of hydration water molecules per DMPC molecule as a function of DMPC concentration. Horizontal axis represents R that is defined as the molar ratio of water and DMPC molecules. Larger R means larger water concentration.²⁰⁾

が存在することが明らかになっている。水が十分に多い状況下 ($R > 60$) では、DMPC1 分子あたりの水和数は約 28 である。この結果は、リン脂質膜表面に存在する水和層の厚さはこれまでに考えられていた値 (~ 0.2 nm) よりもはるかに大きく、1 nm 以上であることを意味している。これは、膜間に存在する水の 75% が水和に関わっていることを示している。この値は従来の報告に比べると、非常に大きい値である。これは、テラヘルツ分光で観測される水和状態は従来の方法では観測されなかった高速に運動する弱い水和状態の水分子も含まれていることを意味している。

6. ま と め

テラヘルツ領域のエバネッセント光をもちいた水溶液の研究を紹介した。時間領域の全反射分光法を紹介し、水の誘電率測定と水溶液の水和状態解析への応用について述べた。水溶液のテラヘルツ分光解析はまだまだ始まったばかりで、様々な問題に直面している。ただし、大きな夢はある。タンパク質や DNA の水和状態の解析を生きている細胞を対象に行えたらどんなに素晴らしいだろう。生化学反応中にどのように水和状態が変化するかモニタして、水の果たす役割を理解したい。本稿がこのような夢を持つ方の一助となれば幸いである。本研究は多くの研究者との共同研究の成果である。全反射分光の

開発には、広理英基博士、永井正也博士、大竹秀幸博士が大きな役割を果たした。水の分光は矢田裕之博士、水溶液の水和状態の解析は有川敬博士、菱田真史博士が主要な役割を果たした。また、学術振興会の科学研究費(学術創成, 課題番号 18GS0208)による財政的援助を受けています。ここに感謝いたします。

文 献

- 1) M. Tonouchi : Nature photonics **1**, 97(2007).
- 2) 例えば理化学研究所データベース : <http://www.riken.jp/THzdatabase/>
- 3) P.U. Jepsen and S.J. Clark : Chem. Phys. Lett. **442**, 275 (2007).
- 4) M. Nagai, H. Yada, T. Arikawa and K. Tanaka : Int. J. IRMMW **27**, 505 (2006).
- 5) T. Arikawa, M. Nagai and K. Tanaka : Chem. Phys. Lett. **457**, 12 (2008).
- 6) T. Arikawa, M. Nagai and K. Tanaka : Chem. Phys. Lett. **477**, 95 (2009).
- 7) U. Møller, D.G. Cooke, K. Tanaka and P.U. Jepsen : J. Opt. Soc. Am. B **26**, A113 (2009).
- 8) Y.-S. Lee : "Principles of Terahertz Science and Technology" (Springer, 2009).
- 9) H. Hirori, K. Yamashita, M. Nagai and K. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1287 (2004).
- 10) H. Hirori, M. Nagai and K. Tanaka : Optics Express, **13** (26), 10801 (2005).
- 11) N.J. Harrick : J. Opt. Soc. Am. **55**, 851 (1965).
- 12) N.J. Harrick : 'Internal Reflection Spectroscopy' (Wiley, New York, 1967).
- 13) T. Okada, M. Nagai and K. Tanaka : OPTICS EXPRESS **16**, 5633 (2008).
- 14) T. Okada, K. Ooi, Y. Nakata, K. Fujita, K. Tanaka and K. Tanaka : Opt. Lett. **35**, 1719 (2010).
- 15) H. Yada, M. Nagai and K. Tanaka : Chem. Phys. Lett. **464**, 166 (2008).
- 16) H. Yada, M. Nagai and K. Tanaka : Chem. Phys. Lett. **473**, 279 (2009).
- 17) C. Ronne et al. : Phys. Rev. Lett. **82**, 2888 (1999).
- 18) Y. Amo et al. : Physica A **276**, 401 (2000).
- 19) U. Bergmann et al. : Phys. Rev. B. **76**, 024202 (2007).
- 20) M. Hishida and K. Tanaka : Phys. Rev. Lett. **106**, 158102 (2011).
- 21) H.I. Petrache et al. : Phys. Rev. E **57**, 7014 (1998).