

# 解説

## 光音響分光法

杉谷 嘉 則

筑波大学化学系 〒305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

(1985年1月31日受理)

### Photoacoustic Spectroscopy

Yoshinori SUGITANI

Institute of Chemistry, Tsukuba University,

1-1-1, Tennodai, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

#### 1. はじめに

試料に断続光をあてると、そこから音が発生するという光音響効果(photoacoustic effect)を最初に見いだしたのは、電話の発明で有名な Bell で、1880年ごろのことである<sup>1)</sup>。彼は光に音声信号をのせて通信に利用する目的で実験を行ないこのような効果の発見に至ったものと思われる。最近脚光を浴びている光ファイバーによる光通信技術もアイデアの上では彼は元祖といえるかもしれない。1881年の Philosophical Magazine 誌に彼は詳しい論文を報告しており、それによれば太陽光を鏡で反射して数十メートル遠方の人に届くようにしておき、この鏡に向かって音声を発すると鏡の振動によって光が変調され、それが遠方の人の耳で音楽のようになって聞こえた、という愉快的実験が図入りで記されている。さらに一步進めて、太陽光をチョッパーで断続してその光を黒い物体の上に集光し、その物体に補聴器のような器具を用いて耳を近づけると実際に音が聞こえた、という実験も報告されている。一方、チンダル現象で知られる Tyndall<sup>2)</sup> や X線の Röntgen<sup>3)</sup> も Bell の実験を知り、それぞれ独立に進めていた熱線の吸収作用や熱膨張の研究に結びつけて同様の実験を行なったことを報告している。

しかしながらその後、この種の実験はすっかり鳴りをひそめ、約100年近く経過した後、ゆかりの米国 Bell 研究所において Kreutzer およびそれに続く数人の手によって現代的な体裁で再スタートされることになった<sup>4)</sup>。途中、1930年代の後半から1940年代の半ばにか

けて、ソ連の Veingerov<sup>5)</sup> がこの効果をガス分析に応用して空気中の CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> などの ppm オーダーの濃度測定を行ない、かつまた照射光の波長を走査して CO<sub>2</sub> の赤外吸収スペクトル測定まで試みていることは注目に値する。彼の着想は大変すぐれたものであったが、当時の測定技術に制約されたためか、その後の発展にうまく結びつかなかった。レーザーのような強力な光源が知られ、高感度の検出器(マイクロホン, 圧電素子など)が開発され、さらにロックイン増幅器をはじめとするエレクトロニクス技術が十分に熟した1970年代になって、昔の研究がリバイバルの形で現代に登場したのであった。

#### 2. 光音響分光法の原理, 特徴など<sup>6-14)</sup>

ある物質系が光を吸収して励起状態に達したとき、それに引き続いて系がたどる過程にはいくつかの道があるが、おもなものとして次の三つの場合が考えられる。

i) 励起エネルギーを再び光(フォトン)として放出して系はもとの基底状態にもどる。これはいわゆるルミネッセンスの過程である。

ii) 励起エネルギーが物質の分解ないし反応進行のために消費される。すなわち光励起反応の過程である。

iii) 励起エネルギーが熱エネルギーに変換されて系外に放出される。いわゆる無放射遷移過程であり、とくに ii) の過程が生じない場合は、i) の光放射過程と相補的關係にあるといえる。

光音響分光法(photoacoustic spectroscopy, PAS)は、上記の第3の過程である“熱エネルギー放出過程”を対

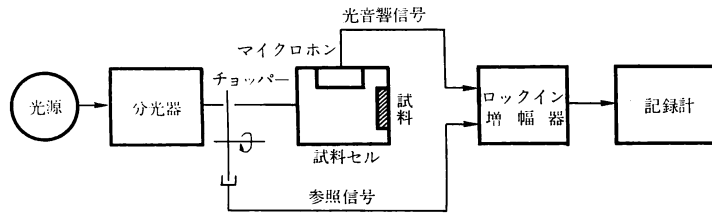


図 1 光音響分光装置のブロック図

象にこれを観測しようとするものであるが、第1および第2の過程においても励起エネルギーの一部は熱エネルギーに変換され放出されるので、同様にPASによる観測の対象になりうるものである。熱放出過程を観測する方法として、従来にも、対象試料の温度変化や体積変化を検出しようとする試みは行なわれてきたが、検出の感度や精度の上で十分な成果が得られず一般的な方法となりえなかった。これに対してPAS法は、同じく熱検出法の一つではあるが、近年における諸測定技術の向上発展に支えられて、簡便かつ高感度な測定法として成長し注目を集めるようになった。

図1はPASスペクトル(またはPAスペクトル)測定のための基本的な装置構成をブロックダイアグラムで示したものである。光源からの光を分光し、機械式チョッパーないし光変調素子により変調して試料セル中の試料に照射する。試料セルにはマイクロホンなどの圧力検出器が装着されており、ここで検出された音響シグナルはロックイン増幅器に導かれる。マイクロホンの代りにPZTその他の圧電素子が試料に密着されて用いられる場合も多い。一方、励起信号の一部を参照信号として取り出して同じくロックイン増幅器に導き、両信号により位相敏感検出・増幅してその出力をレコーダー上に記録する。通常、照射した光の波長を横軸にとり、光音響出力をたて軸にとってスペクトルを表わし断続周波数を併記するのが普通である。

試料セル部における音響シグナル発生過程は定性的には次のように考えられる。いま入射光の断続周期が試料の熱緩和時間(吸収された光エネルギーが熱エネルギーに変換され試料外に放出されるまでの時間)に比して十分長いとすると、試料からの緩和熱エネルギーの放出は入射光と同じ周期でくり返される。試料が固体の場合、放出された熱エネルギーは試料周囲の気体に伝えられて近傍の温度を上昇させるが、このような過程が一定の周期でくり返されるので気体に疎密変化が生じ、限られた試料セル空間内における気体の圧力変化となり、すなわち音響の発生となる。液体や気体試料の場合は、周

期的熱エネルギーの発生がそのままそれ自身の圧力変化となることは容易に察せられよう。一般に、試料セルの容積は小さいほど検出感度は高く、また、セル内を占める気体や液体の熱容量が小さいほど感度が高くなる。固体試料の場合、セル内の気体は空気と間に合わせる場合が多い。励起光の断続周波数は数~100 kHz程度の範囲で種々の値が用いられる。

このように試料からの熱放出が励起光の断続に十分追従して行なわれる場合は測定されたスペクトルは光吸収量に比例した音響出力が記録されるので、光音響スペクトルは光吸収スペクトルに一致することになる。したがって、通常の方法では光吸収スペクトルが測定しにくいような粉末試料、けん濁試料、生体試料といった光散乱の著しい物質の吸収スペクトル測定に応用できるという特徴がある。一方、入射光の断続周期が緩和時間に比して同程度かあるいはそれより短くなると、熱放出の過程が励起光の断続に追従しきれなくなるために光音響スペクトルに歪が生じるようになり、吸収スペクトルとは一致しなくなる。歪が発生しはじめるような断続周期は、試料の緩和時間を近似的に与えているものと考えられるが、このように、音響信号の位相特性を問題とする場合には、励起光の断続周波数をいろいろ変えながらスペクトル変化を追跡するのが通例である。また、励起光に対して90°位相の遅れた信号のスペクトルを記録することも行なわれる。これはout-of-phaseスペクトルと呼ばれる。これらの方法により緩和に関する情報を引き出すことが可能で、通常的光吸収スペクトル測定の場合と比べてより優れた特徴をもっているといえよう。一般にこのような位相変化を追跡記録する実験法は後述の相関法に対比して位相法と呼びならわされる。

PASについての理論的考察はこれまでもいくつか報告されてきたが、試料の形態(気体、液体、固体など)や光音響信号の検出方法(マイクロホン、圧電素子など)等によって取扱いが異なるので、すべてに通ずるような統一論はまだないといつてよい。Rosencwaigら<sup>15)</sup>は固体試料からの信号をマイクロホンで検出する場

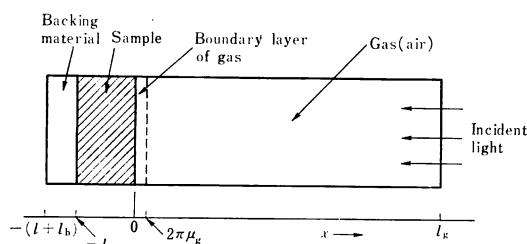


図2 シリンドラ型光音響セルのモデル図

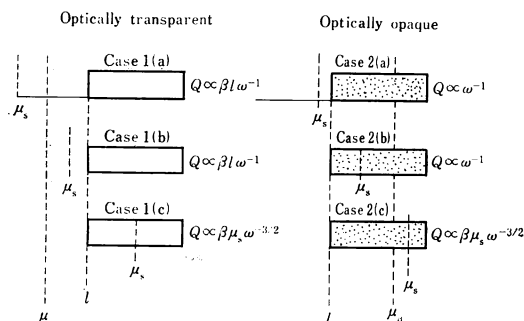


図3 固体の光音響理論における6通りの特殊ケース

合に関し、熱伝導方程式に基づいて考察したが、登場するパラメータの数が多くてやや複雑なもの、実験結果を比較よく説明するので理論としてしばしば引用される。彼らは、固体試料および光音響セルとして図2のごとき円柱状のモデルを用いている。試料は円板状の形であり、支持台に密着している。試料の反対面は密閉されたガラスに接している。励起光は右方から入射され、試料部で光吸収が起こり、発生した熱は主としてガスに伝えられる。支持台物質は光吸収がなく熱もほとんど伝えないと仮定する。もちろんガスによる光吸収はないものとする。このモデルはいわば一次元モデルであり、したがって図のように円柱の長さ方向に  $x$  座標のみ考えればよい。波長  $\lambda$  の励起光  $I = (1/2)I_0(1 + \cos \omega t)$  ( $\omega$  は断続角周波数、 $I_0$  は入射光の最強強度) が加えられたものとして、試料部、支持台部、ガス部について三つの熱伝導方程式が立てられ、試料部の両端面 ( $x=0$  および  $-l$ ) における境界条件 (界面における温度の一致性と界面を通過する熱流量の連続性) が設定された上でこれらの方程式が解かれた。それらの詳細は省略するが、結論として得られた式の解釈において、試料の光学的、熱的性質に基づいて図3のように6通りの場合に分類されて議論されている。試料の光学的、熱的性質を表わすパラメータとして、光透過長  $\mu_\beta(\text{cm})$  熱拡散長  $\mu_s(\text{cm})$  が用いられ、それぞれ

$$\mu_\beta = 1/\beta \quad (1)$$

および

$$\mu_s = \sqrt{2\alpha/\omega} \quad (2)$$

と定義される。ただし  $\beta$  は試料の光吸収係数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $\alpha$  は熱拡散率 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) で、 $\alpha$  は熱伝導率  $k(\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C})$  と

$$\alpha = k/\rho C \quad (3)$$

の関係にある。ただし  $\rho$  は密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $C$  は比熱 ( $\text{cal}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$ ) である。図3において、励起光は試料 (厚さ  $l$ ) の右方より入射されるが、左側の  $\mu_\beta > l$  なる三つのケース (1(a), 1(b), 1(c)) を光学的に透明、右側の  $\mu_\beta < l$  なる三つのケース (2(a), 2(b), 2(c)) を光学的に不透明な場合と呼ぶ。さらにケース1と2のそれぞれについて、 $\mu_s$  の  $\mu_\beta$  と  $l$  に対する相対的大小関係から3通りに分類されている。なお、光学性との対比から、 $\mu_s > l$  の場合を熱的に透明、 $\mu_s < l$  の場合を熱的に不透明と呼ぶことがある。これら6通りの場合につき、光音響信号  $Q$  のいくつかのパラメータに対する依存性を合わせて図中に示した。簡単にまとめると次のようになる。

ケース1(a)および1(b)では光音響信号は  $\beta l$  に比例し、かつ  $\omega^{-1}$  に比例する。

ケース1(c)では光音響信号は  $\beta\mu_s$  に比例し、すなわち試料表面より  $\mu_s$  までに吸収された光エネルギーのみが観測にかかる。また光音響信号は  $\omega^{-3/2}$  依存性を示す。

ケース2(a)および2(b)では光音響信号は  $\beta$  に比例せず、すなわち試料の光吸収スペクトルは得られない。しかしながら、励起光の断続周波数  $\omega$  を大きくして  $\mu_s$  が十分小さくなるようにすれば、ケース2(c)のように光音響信号は  $\beta\mu_s$  に比例し、光学的に不透明な試料でも試料の光学的性質を反映した光音響スペクトルを得ることができるようになる。また、ケース1(c)および2(c)から  $\omega$  を大きくすればするほど光音響信号は試料の表面層近くの情報のみを与えることが理解される。

検出器に圧電素子を用いた場合<sup>16)</sup>や、対象試料が気体の場合等<sup>17)</sup>についての理論は文献を参照されたい。

### 3. 基本的な応用研究例

近年におけるリバイバルとしてのPASの研究は、気体中の低濃度物質の検出および定量実験としてスタートした。また既述のようにPAS法の特長は対象試料の形態を問わないので、半導体、生体試料、表面吸着物質等の分光学的研究が急速に増大しており、さらに位相特性を利用して化学変化や緩和に関する情報を得ようとする研究も次々と報告されつつある。本稿では、代表としてそれらの中から二、三の例を紹介する。

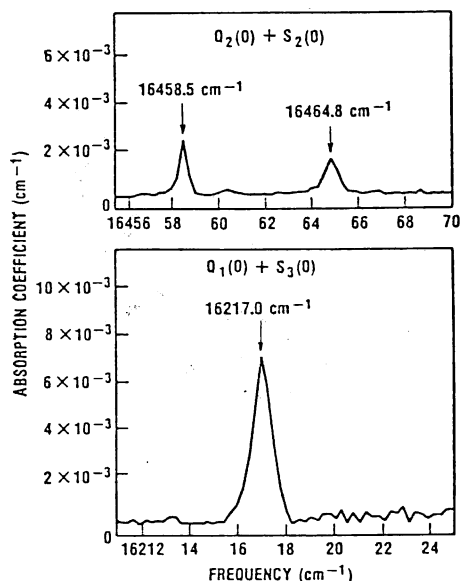


図 4 10 K における分子水素の第 3 次オーバー トーン遷移 ( $Q_1(0)+S_3(0)$  および  $Q_2(0)+S_2(0)$ ) の光音響スペクトル

### 3.1 高感度分光

Kuo ら<sup>18)</sup>は、10 K において固体パラ水素の  $\Delta J=4$  振動遷移の観測を報告している。これは分子水素の振動の第 3 次オーバー トーンに対応する。試料を YAG レーザーでパルス励起しそれに続く非放射緩和過程を光音響法で観測したもので、その結果を図 4 に示す。この実験が意味をもつゆえは、地球より外周に存在する天王星、海王星などの大きな惑星の光吸収スペクトルの解釈 (とくに 642 nm) に関するもので、これまでも  $H_2$ ,  $CH_4$ , その他に属属されていたが、従来の光学的方法のみでは決定できなかった。Kuo らの観測が正しいとすれば、過去のいろいろな光吸収データの新しい解釈のためにも有用で、この種の研究に今後大いに貢献するものと予想される。

光音響法は、とくに気体試料に対しては可視・赤外領域に手ごろなレーザー光源がそろっているので高感度検出が比較的容易であり、研究例も多い<sup>19-21)</sup>。また、NaCl, KBr といった光学素材の損傷をごく初期の時点で高感度に検出するなどの報告例<sup>22)</sup>もある。

### 3.2 スペクトル測定

PAS 法の実用的な応用として最もよく知られるのは従来法では測定が困難な試料形態における吸収スペクトル測定であろう。Helander<sup>23)</sup>は不透明な液体試料の測定用に試料セルの上面が開放された open cell を作成し、壁面の一部に検出素子であるサファイア板を使用す

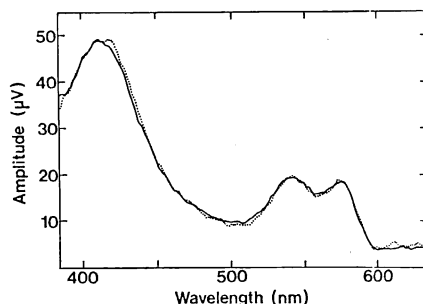


図 5 血液の光音響スペクトル  
実線と点線は同じものを再現性確認のため 2 度測定した結果を示す。

る方法で人間の血液の吸収スペクトルを測定した。図 5 にその測定例を示す。一方、これと少し似ているが、open-ended cell なるものも報告されており<sup>24)</sup>、これは光音響セルの開放端を対象試料に押しあてることにより気密系が構成されるというもので、とくに人体や動物の皮膚に押しあてて、その表面の光音響スペクトルを *in situ* で測定できる点が優れている。

不透明な試料への応用としては、アモルファス Si など半導体試料の測定に応用する例が最近では大変多い。たとえば GaAs サブストレートの上に  $2\mu\text{m}$  厚にエピタキシャル成長させた  $Ga_{1-x}Al_xAs$  の吸収スペクトル測定を行ない、バンドギャップその他の重要な情報を得たなどの例がある<sup>25)</sup>。光音響法は半導体のバンドギャップを簡便に知るのに便利な方法であるが、たんにそのみでなく、スペクトルを微細に検討して半導体のバンド構造を探る手段としても用いられている<sup>26,27)</sup>。

励起状態にある分子種の光音響スペクトル測定<sup>28,29)</sup>、表面および界面に存在する分子種の測定なども近年は盛んに行なわれるようになってきており、今後さらに発展させるべき応用分野と考えられる<sup>30-34)</sup>。

### 3.3 位相特性の利用

Perrin ら<sup>35,36)</sup>は、希ガスを混ぜた  $CH_4$  ガス分子について、 $\nu_4(7.7\mu\text{m})$  および  $\nu_3(3.39\mu\text{m})$  励起後の失活過程を反応理論および実測の両面から検討し、各振動レベルとエネルギー遷移との関わり方を分けけし、かつ、振動-移動・回転 (V-TR) 遷移についての速度定数を決定するなどした。結果の一例を図 6 に示すが、理論と実験の見事な一致をみることができる。

この例のように、位相情報を利用する研究は、緩和過程の研究に用いる場合が最も直接的かつ基本的応用例と考えられるが<sup>37,38)</sup>、必ずしもそのみでなく、扱い方によってむしろ限らない応用性が発揮できる分野といえ

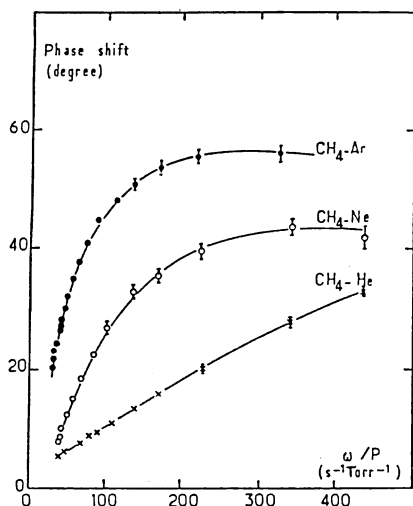


図6  $\nu_3$  励起後における  $\text{CH}_4\text{-X}$  混合物 ( $\text{X}=\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ; 比  $10^4:1$ ) の光音響スペクトルにおける位相シフト  
実線は理論曲線を示す。

る。とくに、分子論的な緩和過程が問題とならずに、熱伝導特性が熱出力の遅れに寄与するような場合は、試料の深さ方向の情報を求めること (depth profiling)<sup>39,40)</sup> や、試料の熱的定数<sup>41,42)</sup> を求めることなどが可能となる。また、けい光測定と組み合わせ、従来法より簡便にけい光量子収率や、遷移速度定数を求めることにも利用されている<sup>43-45)</sup>。

#### 4. 新しい測定手法など

前節で紹介した PAS の基本的な応用研究と平行しながら、最近では、装置上あるいは測定上の種々の工夫を加えた新しい方法が報告され、広く利用されるようになりつつある。ここでは、それらのうち代表的なものいくつかを紹介する。

##### 4.1 光音響イメージング

入射光をビーム状に絞り、これを試料面上で二次元的に走査しつつ光音響信号を検出・記憶し、その結果を二次元的なイメージ像として再現する手法を光音響イメージング (photoacoustic imaging) という。1978年 Wong<sup>46)</sup> が窒化ケイ素  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面のクラックおよび組成の乱れをこの方法で検出して以来、広く利用されるようになった<sup>47-50)</sup>。検出器に圧電素子を用いる方法が一般的であり、また励起源にレーザー光を用いるほか、電子線を用いる方法が現在広く研究されている<sup>51-54)</sup>。光音響イメージングにおける空間分解能は入射ビーム径が十分に絞られているとして一般に熱拡散長  $\mu_s$  の大きさによってほ

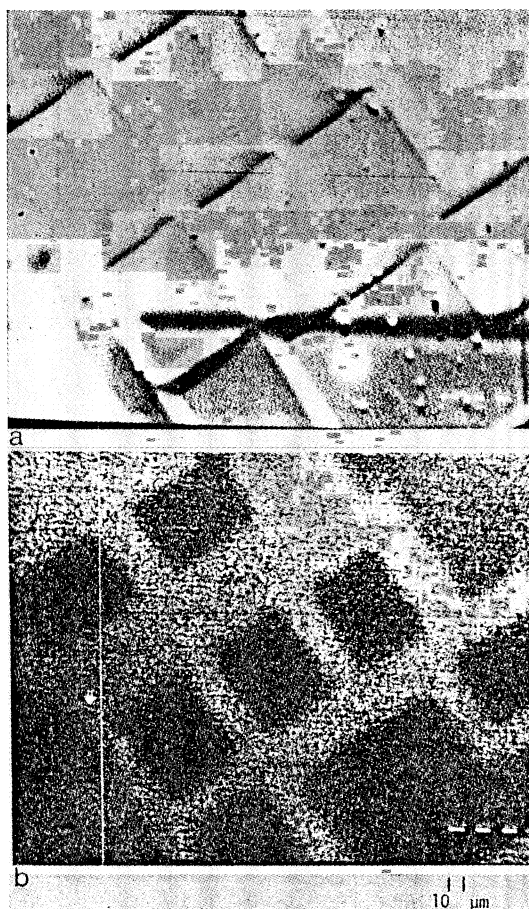


図7 As をドーピングした Si ウェーハ  
a) SEM 像, b) 440 kHz における光音響イメージ。

ぼ決まると考えられ、かつ(2), (3)式より

$$\mu_s = \sqrt{\alpha/\pi\nu} \quad (\nu \text{ は変調周波数}) \quad (4)$$

で与えられるので、たとえば  $\nu=100$  kHz のとき分解能は金属試料で数  $\mu\text{m}$  と見積もられる。

測定の一例として Rosencwaig<sup>55)</sup> による As をドーピングした Si ウェーハの電子線励起による光音響イメージを示す (図7)。(a)は SEM 像、(b)は同じ領域についての光音響イメージを 440 kHz で測定したもので、別のデータによれば As は表面から 5~13  $\mu\text{m}$  辺に分布しているものである。

本法とよく似た方法に、超音波を励起源に用いる走査型超音波顕微鏡が知られる。超音波法は対象試料の音響的差異を観測しているのに対し、光音響法は光学的差異ないし熱弾性的差異を検出するもので、得られる情報には違いが存在する。両法を併用するのが理想的な姿といえよう。

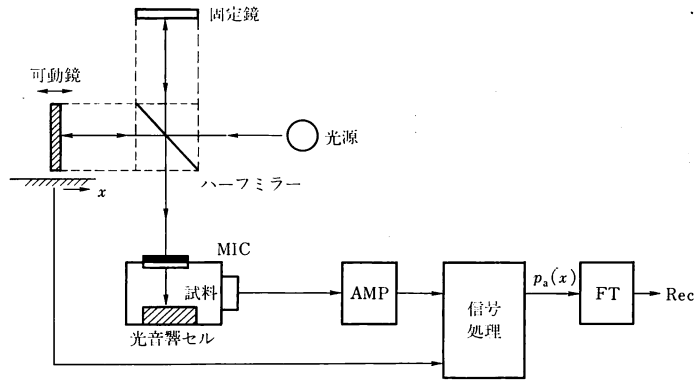


図 8 FTIR-PAS 装置のブロック図

4.2 フーリエ変換赤外光音響分光法

1970年代に入って、従来の分散型分光法とは原理的に異なるフーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR 法) が用いられるようになった。当初は市販の装置も大変高価なものであったが、コンピュータの性能向上と低価格化により徐々に普及してきた。Rockley<sup>56)</sup> は FTIR 法の信号検出部分に光音響セルを置く方法により、簡便かつ高感度に赤外領域の光音響スペクトルを得ることができることを示し、これを FTIR 光音響法 (FTIR-PAS) と呼んだ。最近では FTIR 装置のオプションとしても光音響セルが用意されており、この方法の短い歴史に比して instrumentation の完成度はかなり高く、すぐれた測定例が多い<sup>57-60)</sup>。

測定装置系の概要を図 8 のブロック図で示す。このなかで光音響セル以外は FTIR 装置と基本的に何ら変りはない。光源光のうち波長  $\lambda$  の成分に着目したとき、マイケルソン干渉計を出た光の強度  $I$  は、可動鏡の位置  $x$  と波長  $\lambda$  (または波数  $\nu$ ) の関数となり、

$$I(x, \nu) = (1/2)P(\nu) \{1 + \cos(2\pi x \nu)\} \quad (5)$$

で与えられる。  $P(\nu)$  は光源強度である。このうち第 2 項の交流成分のインターフェログラムのみ考えることにし、この入射光による光音響信号強度を  $p(x, \nu)$  とすれば、これは入射光強度と試料の光吸収強度  $\beta(\nu)$  の両方に比例するので、  $P(\nu) \rightarrow P'(\nu)\beta(\nu)$  とかきかえて、

$$p(x, \nu) = (1/2)P'(\nu)\beta(\nu) \cos(2\pi x \nu) \quad (6)$$

となる。すべての波長に対する光音響信号強度  $p_a(x)$  は

$$p_a(x) = \int_0^\nu p(x, \nu) d\nu \\ = \frac{1}{2} \int_0^\nu P'(\nu)\beta(\nu) \cos 2\pi x \nu d\nu \quad (7)$$

この式は、可動鏡が  $x$  に位置するとき検出される光音響

信号が赤外吸収  $P'(\nu)\beta(\nu)$  のフーリエ変換であることを示しており、したがって広い範囲の  $x$  に対して  $p_a(x)$  を測定してそれをフーリエ変換すれば  $P'(\nu)\beta(\nu)$ 、すなわち赤外吸収  $\beta(\nu)$  が求まる。  $P'(\nu)$  はカーボンブラックなどを標準試料にするなどしてあらかじめ求めておけばよい。

測定の一例として Rockley ら<sup>60)</sup> によるアスベスト繊維のスペクトルを図 9 に示す。

4.3 相関光音響法

一般に光音響信号は、励起入力信号に対してある時間  $\tau_0$  だけ遅れをもつ。  $\tau_0$  が生じる原因としては、

- 1) 試料の熱緩和時間、
- 2) 試料の熱伝導特性 (すなわち試料内部で発生した熱が拡散により試料表面に達するまでに時間がかかる)、
- 3) 測定系の応答時間 (とくにマイクロホン検出の場合、試料表面で発生した音波がマイクロホンに達するまでに時間がかかる)、

などがある。これらの遅れに関する情報は、通常は光音響信号の位相情報を解析することにより求められるが (位相法)、スペクトルの  $\omega$  依存性を測定しなければならないので作業がやや複雑であり、また遅れ信号成分が二つ以上存在する場合にはそれらを分離検出できない

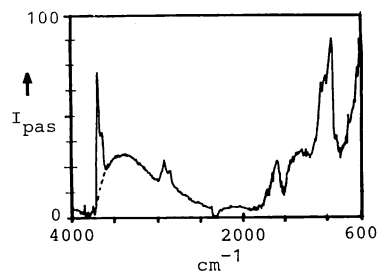


図 9 アスベスト繊維の FTIR-PAS スペクトル  $8\text{cm}^{-1}$  ステップで 400 回積算したもの

どの制約を伴っている。

相関光音響法 (correlation photoacoustics) は、信号処理に相関法を導入したもので、これはランダムに変調した励起入力信号とそれに対する光音響信号の相関関数を計算して対象系のインパルス応答を求め、これより遅れに関する情報その他を得ようとするものである<sup>61-64)</sup>。図10に測定系のブロック図を示す。測定方法として第一種および第二種相関光音響法がある。前者では波長一定の励起光を用い、相関出力  $C(\tau, \lambda_{fix})$  を遅延時間  $\tau$  の関数として記録する。第二種では遅延回路において参

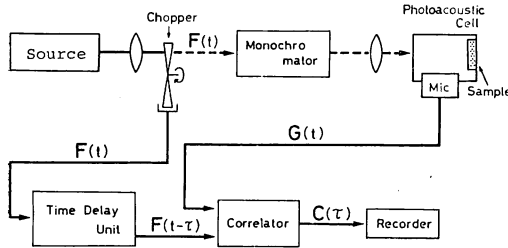


図10 相関光音響分光装置系のブロック図

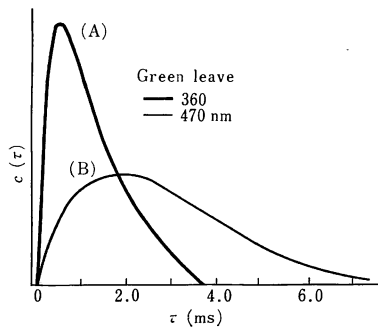


図11 ポインセチアの第一種相関光音響スペクトル (A) 360 nm 励起, (B) 470 nm 励起。

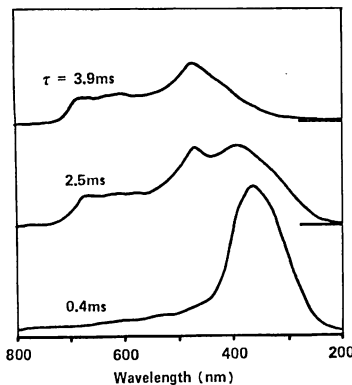


図12 ポインセチアの第二種相関光音響スペクトル

照信号  $f(t)$  (れこは励起信号に等しい) の遅れ時間を固定し、逆に励起波長を走査して、相関出力  $C(\tau_{fix}, \lambda)$  を励起波長  $\lambda$  の関数として求める。

図11および図12に観賞植物ポインセチア葉の第一種および第二種相関 PAS スペクトルをそれぞれ示す<sup>61)</sup>。実測に用いた葉の断面の顕微鏡観察によれば、葉の厚さは約 150  $\mu\text{m}$  であり、表層部の数  $\mu\text{m}$  はやや透明な表皮細胞で被われ、その下層にクロロフィルを含んだ柵状組織が存在している。通常的光音響スペクトルによれば、吸収ピークは 400 nm 以下の短波長領域と約 470 nm に存在し、これらがそれぞれ表皮層および柵状組織による吸収であることがわかる。図11の(A)および(B)はそれぞれ 360 nm および 470 nm の励起光によるインパルス応答曲線で、前者は表層部の光吸収による応答でその遅れ時間はピーク位置から 0.6 ms と読みとれる。後者は内部の柵状組織からの信号で、遅れ時間は約 1.8 ms であり、応答ピークは前者よりブロードになっている。この結果にもとづき、表皮からの信号と内部からの信号の重なるの少ない 0.4 ms と 3.9 ms、および両者の重なった 2.5 ms にそれぞれ遅れ時間を固定し、第二種相関 PAS スペクトルを測定した結果が図12である。0.4 ms におけるスペクトルは表層部の吸収スペクトルで紫外領域の光をよく吸収し内部を保護していることがわかる。3.9 ms におけるスペクトルは下層の柵状組織層の吸収スペクトルで、クロロフィルによる吸収ピーク (470 nm と 680 nm) が見られる。図13はいろいろな遅れ時間で測定した第二種スペクトルを並べて示したものである。相関出力  $C(\tau, \lambda)$  は  $\tau$ - $\lambda$  平面に垂直にとりてある。第一種スペクトルと第二種スペクトルの関係は、この図から明らかで、すなわち  $\lambda$  軸に垂直な平面で曲線群を切ったときの交点の軌跡がその波長励起におけるインパ

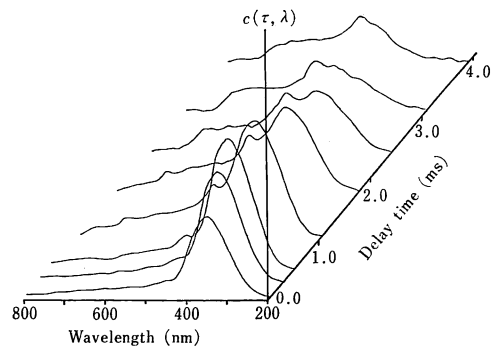


図13 ポインセチアの相関光音響スペクトルの三次元的表現

ルス応答曲線 (第一種スペクトル) に対応する。したがって、いろいろな波長で励起しつつ多数のインパルス応答曲線を求めて  $tC$  平面上に並べても同じような三次元情報が得られることになり、それを実行した例もある<sup>65)</sup>。

以上のポインセチアの結果は、遅れ時間の原因が主として 2) の熱伝導性に由来するものであったが、1) の緩和時間に由来する系にも相関 PAS 法の適用が可能と考えられる。ただし、この場合には、興味的时间領域が一般的にはかなり速い領域にあるので (ns, ps 領域など)、光源の変調方式、信号検出、演算処理などに別途の工夫が必要となるであろう。

#### 4.4 光熱偏向分光法

Boccara ら<sup>66,67)</sup>は、二つのレーザー光を利用した新しい光音響信号検出法を始め、これを光熱偏向分光法 (thermal deflection spectroscopy, PDS) と呼んだ。平らな試料表面に変調された励起ビームを照射すると、試料から発生した熱は試料自身および周囲の気体中へ拡散していくが、その過程で試料表面の近傍に温度の勾配が生じ、屈折率の空間的分布が生じる。そこに第 2 のレーザー光であるプローブビームを、たとえば試料平面のごく近く、かつ平行に入射すると、プローブビームは屈折率勾配によって偏向する。この現象は Mirage 効果と呼ばれる。偏向した光は位置検出器により検出される。この分光法の特長は測定系と試料が非接触でつながっていることで<sup>68,69)</sup>、従来の装置のように光音響セルなどを用いる必要がなく、いわゆる遠隔計測が可能となる点にあるといえよう。またたとえば励起ビームを特定の化学種の吸収波長に合わせておくなどすることにより、その化学種についてのその場 (*in situ*) 測定が非接触により行うことができ、この方法は今後さらに発展していくも

のと予想される。

## 5. 結 び

以上、述べてきた測定手法のほかにも新しい光音響検出の技術がいろいろ工夫され報告されている。たとえば前記 PDS 法のもとになっていると考えられるサーマルレンズ法 (thermal lensing method)<sup>70,71)</sup> も重要な例であり、さらに、光熱変位分光法 (photothermal displacement spectroscopy)<sup>72)</sup>、光熱分光法 (photothermal spectroscopy)<sup>73,74)</sup>、その他が知られているが、紙面の都合で割愛させていただく。このような測定手法上の発展のみならず、PAS 法そのものの応用についても物理・化学の分野のみならず、生物・医学の領域にまで拡がりを見せつつあり、この傾向はまだまだ継続するものと予想される。しかも、PAS 法のみを単独に利用するのではなく、たとえば FTIR-PAS の例のように他法と組み合わせる道が次々と開拓されている。高速液体クロマトグラフィーの検出に光音響信号を用いる方法なども含め、今後の発展・展開が期待される。

## 文 献

- 1) A. G. Bell: Proc. Am. Assoc. Adv. Sci., 29 (1880) 115; Philos. Mag., 11 (1881) 510.
- 2) J. Tyndall: Proc. Roy. Soc. (London), 31 (1881) 307.
- 3) W. C. Röntgen: Philos. Mag., 11 (1881) 308.
- 4) L. B. Kreuzer: J. Appl. Phys., 42 (1971) 2934.
- 5) M. L. Veingerov: Dokl. Acad. Nauk SSSR, 19 (1938) 687; 46 (1945), 182, 200.
- 6) Y.-H. Pao, ed.: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection* (Academic Press, New York, 1977).
- 7) A. Rosencwaig: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 8) 沢田嗣郎編: 光音響分光法とその応用—PAS(学会出版センター, 1982).
- 9) 茅 幸二: 化学の領域, 29 (1975) 50; 現代科学, 2月号 (1979) 32.
- 10) 横山 友: 化学の領域, 31 (1977) 1091.
- 11) 鷲尾邦彦: 分光研究, 27 (1978) 89.
- 12) 徳本洋志: 固体物理, 17 (1982) 665.
- 13) A. Rosencwaig: Anal. Chem., 47 (1975) 592A.
- 14) A. Rosencwaig: Rev. Sci. Instrum., 48 (1977) 1133.
- 15) A. Rosencwaig and A. Gersho: J. Appl. Phys., 47 (1976) 64.
- 16) F. A. McDonald and G. C. Wetzel, Jr.: J. Appl. Phys., 49 (1978) 2313.
- 17) L. B. Kreuzer: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, ed. Y.-H. Pao (Academic Press, New York, 1977).
- 18) C.-Y. Kuo, M. M. F. Vieira, R. J. Kerl and C. K. N. Patel: Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 256.
- 19) P.-Y. Chen and J. S. Shirk: Anal. Chem., 56 (1984) 80.
- 20) P. A. McDonald and J. S. Shirk: J. Chem. Phys., 77 (1982) 2355.
- 21) C. K. N. Patel and A. C. Tam: Rev. Mod. Phys., 53

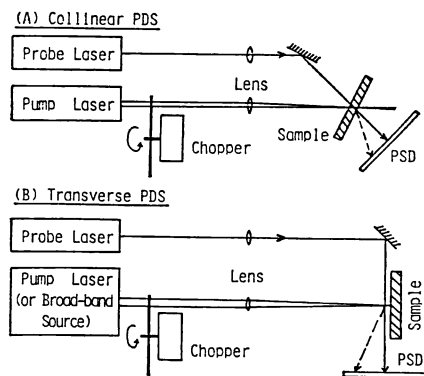


図 14 光熱偏向分光法における縦方向 (A) および横方向 (B) 配置の測定系



- (1981) 517.
- 22) J. A. M. Jeen and J. M. Green: *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **17** (1984) 191.
  - 23) P. Helander: *J. Photoacoustics*, **1** (1982) 251.
  - 24) P. Poulet and J. Chambon: *J. Photoacoust.*, **1** (1982-83) 329.
  - 25) Y. Ohba, M. Mizuta and H. Kukimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L61.
  - 26) H. Tokumoto, M. Tokumoto and T. Ishiguro: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 602.
  - 27) 徳本洋志, 石黒武彦: *応用物理*, **50** (1981) 1093.
  - 28) G. G. Yee and D. S. Kliger: *J. Chem. Phys.*, **87** (1983) 1887.
  - 29) R. Del Delumyea and D. Mitchell: *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1999.
  - 30) H. Coufal, T. J. Chuang and F. Träger: *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) C6-297.
  - 31) F. Träger, T. J. Chuang and H. Coufal: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **30** (1983) 19.
  - 32) T. J. Chuang, H. Coufal and F. Träger: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** (1983) 1236.
  - 33) T. Sawada and A. J. Bard: *J. Photoacoust.*, **1** (1982-83) 317.
  - 34) T. Hinoue, Y. Shimahara and Y. Yokoyama: *Chem. Lett.* (1983) 225.
  - 35) M. Huetz-Aubert, M. Y. Perrin and F. Lepoutre: *Chem. Phys. Lett.*, **76** (1980) 498.
  - 36) M. Y. Perrin: *Chem. Phys. Lett.*, **93** (1982) 515; **94** (1983) 434.
  - 37) T. A. Moore, D. Benin and R. Tom: *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 7356.
  - 38) M. Gallmeier, E. Strauss, R. Germer, W. Schubert, R. T. Brundage and W. M. Yen: *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) C6-401.
  - 39) U. Netzelmann and J. Pelzl: *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 854.
  - 40) G. Busse: *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979) 759.
  - 41) M. J. Adams and G. F. Kirkbright: *Analyst*, **102** (1977) 678.
  - 42) Y. Sugitani and M. Fujinami: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 722.
  - 43) Y. Sugitani and K. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52** (1979) 3499.
  - 44) Y. Sugitani, H. Nomura and K. Nagashima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** (1980) 2677.
  - 45) H. Nakamura, Y. Hara, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L430.
  - 46) Y. H. Wong, R. L. Thomas and G. F. Hawkins: *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 538.
  - 47) G. Busse and A. Rosencwaig: *J. Photoacoust.*, **1** (1982-82) 365.
  - 48) G. F. Kirkbright and R. M. Miller: *Analyst*, **107** (1982) 798.
  - 49) T. Sawada, H. Shimizu and S. Oda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (1981) L25.
  - 50) K. Wasa, K. Tsubouchi and N. Mikoshiba: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** (1980) L475.
  - 51) C. S. Cargill: *Nature*, **286** (1980) 691.
  - 52) E. Brandis and A. Rosencwaig: *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980) 98.
  - 53) 生駒俊明, 森塚宏平: *応用物理*, **51** (1982) 205.
  - 54) 沢田嗣郎, 笠井正信: *分光研究*, **33** (1984) 307.
  - 55) A. Rosencwaig: *J. Photoacoust.*, **1** (1982) 75.
  - 56) M. G. Rockley: *Chem. Phys. Lett.*, **75** (1980) 370.
  - 57) N. Teramae, T. Yamamoto, M. Hiroguchi, T. Matsui and S. Tanaka: *Chem. Lett.* (1982) 37.
  - 58) N. Teramae, M. Hiroguchi and S. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 2097.
  - 59) J. B. Kinney and R. H. Staley: *Anal. Chem.*, **55** (1983) 343.
  - 60) M. G. Rockley, H. H. Richardson and D. M. Davis: *J. Photoacoust.*, **1** (1982) 145.
  - 61) Y. Sugitani, A. Uejima and K. Kato: *J. Photoacoust.*, **1** (1982) 217.
  - 62) K. Kato, S. Ishino and Y. Sugitani: *Chem. Lett.* (1980) 783.
  - 63) G. F. Kirkbright and R. M. Miller: *Anal. Chem.*, **55** (1983) 502.
  - 64) K. Oikawa, N. Tanno, T. Fujisawa and K. Kamada: *J. Spec. Soc. Jpn. (分光研究)*, **33** (1984) 86.
  - 65) G. F. Kirkbright, R. M. Miller, D. E. M. Spillane and Y. Sugitani: *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2043.
  - 66) A. C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson and N. M. Amer: *Opt. Lett.*, **5** (1980) 377.
  - 67) A. C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz: *Appl. Phys. Lett.*, **36** (1980) 130.
  - 68) W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara and D. Fournier: *Appl. Opt.*, **20** (1981) 1333.
  - 69) J. C. Murphy and L. C. Aamodt: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 4580; **54** (1983) 581.
  - 70) R. L. Swofford and J. A. Morrell: *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 3667.
  - 71) 藤原祺多夫, 不破敬一郎, 小林孝嘉: *化学*, **36** (1981) 432.
  - 72) M. A. Olmstead, N. M. Amer, S. Kohn, D. Fournier and A. C. Boccara: *Appl. Phys.*, **A32** (1983) 141.
  - 73) A. Fujishima, H. Masuda, K. Honda and A. J. Bard: *Anal. Chem.*, **52** (1980) 682.
  - 74) 藤島 昭: *化学*, **39** (1984) 364.