

# 光音響効果を利用した分析

生命体工学研究科 生体機能応用工学専攻 教授

村上 直也



## 1 はじめに

光音響効果 (Photoacoustic effect) は、電話を発明したアレクサンダー・グラハム・ベルらによって1880年に発見された現象で、断続した光を物質に照射すると音波が発生するというものです。当初は、これを用いた研究の多くが気体計測に関するものでしたが、固体の光音響効果の理論が確立されて以降は、幅広く利用されるようになりました。

光音響効果の原理を図1に示します。物質に光が照射されると、光吸収によって生じた励起種（例えば、励起状態にある電子など）が基底状態に戻る際に熱を放出します。この

熱は、物質自身もしくは雰囲気物質の熱膨張を引き起こし、これによって音波が生じます。励起種が輻射失活（発光）や化学反応などによって消費されなければ、光吸収に対応した熱が放出されるため、発生した音波の大きさをマイクで計測すると、光吸収を見積もることが可能です。このように、光音響効果を用いると、音波を計測することによって光吸収の大きさを評価することができ、透過法や反射法のように試料に当たった後の光を検出する必要がないため、不透明材料や散乱体などの光吸収測定をそのままの状態で行うことが可能です。また、励起光の強度に比例して光音響信号が増大するため、光源とセンサ（マイクや圧電素子など）を最適化することにより、非常に高感度な測定を行うことができます。さらに、光音響効果は、材料の深さ方向の情報や、熱的物性値が関与するために、従来の分光分析法にない特徴を有しております。

現在、医療用途の生体イメージング（光音響イメージング）やガス分析などの分野では、光音響効果を応用した研究・開発が活発に行われております。一方で、固体材料への応用は、一世を風靡した1980年代以降は衰退気味となっており、著者が研究発表を行うと、「初めて聞いた」か「昔、光音響をやっていた」とおっしゃる方がほとんどです。この理由の一つとして、光音響効果を用いなくとも、他の分析手法を使え

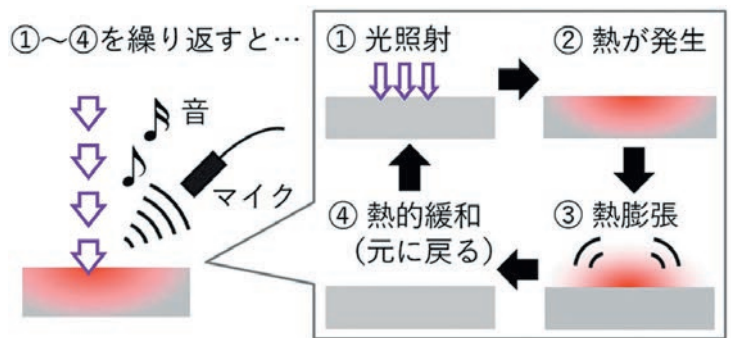


図1 光音響効果の原理

## 2 光音響セル

著者が用いている光音響セル（一例）の写真を図2（上）に示します。写真中央の円筒穴部が試料室であり、ここに試料を配置し密封します。試料室上面には窓材を取り付け、この窓材を通じて光照射を行います。右部にある穴にはマイクを取り付け、試料室で発生した音波を検出します。このように、試料室とマイク取り付け部が少し離れているのは、散乱光が雑音源となりうるためであり、この構造を用いることにより、半導体微粒子のような散乱体においても高感度な分光測定が可能となります。ま

ば材料の光吸収を分析するのに事足りるようになったということかと思えます（著者の研究分野を例にしていえば、半導体微粒子の紫外可視吸収スペクトル測定には拡散反射法を、赤外吸収スペクトル測定には全反射測定法が用いられることがほとんどです）。それでは、なぜ「あえて」光音響効果なのか、光音響効果にはどのようなメリットがあるのかを、著者らの研究をもとにご紹介させていただきます。

た、光音響セルは比較的シンプルな構造であり、容易に作成できます（実際に、著者らの研究室では簡易な CNCフライスを使って自作しております）。そのため、目的に応じて高感度となるようなセル設計を行うことが可能です。

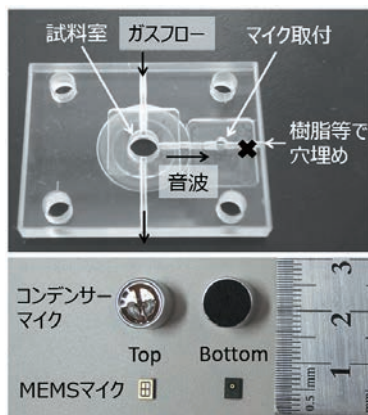


図2 光音響セルとマイク

使用しているマイク（の一例）の写真を図2（下）に示します。ひと昔前に主流であったコンデンサーマイクに比べると、大きくその様を変えたMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を使ったマイクが登場しており、米粒くらいのチップの中に、センシング部・アンプ・アナログーデジタル変換回路がすべて内蔵されております。生じた信号は、PCに取り付けられた簡易なデジタル入出力ボードによって収集可能ですので、耐雑音性の高いデジ

タル信号でやり取りを行い、PC内でマイク信号の周波数解析が行えます。そのため、高価な電子計測器も不要であり、非常に安価に測定システムを構築することができます。

### 3 吸収スペクトルの測定

このような光音響セルに単色光源を組み合わせると、スペクトルの測定を行うことができます。例えば、紫外・可視光域の分析では、キセノンランプなどの連続光源と分光器を用いて、単色光の波長を変えながら測定を行うと、光音響スペクトルを測定することが可能です。これによって、光触媒反応に利用されるような半導体微粒子の光吸収スペクトルが容易に得られます。

光源を変えると、これ以外の波長領域での測定も可能です。例えば、赤外スペクトルの測定には、市販のフーリエ変換赤外分光光度計を光源として用いることができ、その光路上に光音響セルを設置し、マイクで計測されたインターフェログラム（マイク信号の経時変化）を高速フーリエ変換で解析することによって、赤外スペクトルを取得することができます。実例として、発泡スチ

ロール（不透明なポリスチレン）の光音響スペクトルの測定結果を図3に示します。別途、ポリスチレン標準試料より得られた吸収スペクトル（透過法により測定）と比較すると、ピーク位置がほぼ一致しており、このことは、赤外領域においても、光音響スペクトルが物質の光吸収を正確に反映していることが理解できます。

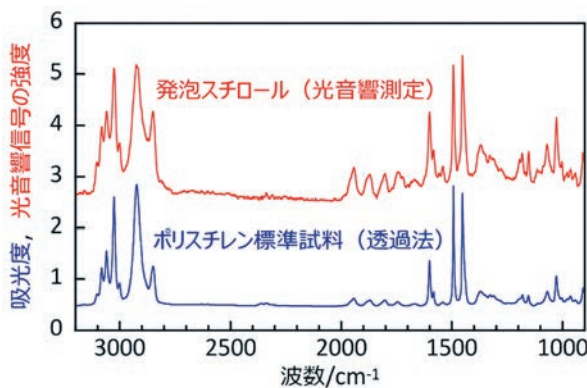


図3 発泡スチロールのPASスペクトルとポリスチレン標準物質の吸収スペクトル

以上のように、光音響効果を用いた分光分析は不透明試料を測定するのに有効なツールであり、光源（熱の発生源）を変えることによって、さまざまなアプリケーションに容易に対応することが可能です。それで

は、ここから著者らの研究のターゲットである光触媒を題材として、光音響効果を用いた分析の優位性を紹介していきたいと思えます。

### 4 半導体光触媒の欠陥評価

著者らの研究室では、光触媒材料（半導体微粒子）やこれを用いた反応の解析を、光音響効果を利用して行ってきました。光触媒は、太陽光をはじめとする光のエネルギーを用いて、室温・常圧において物質変換を行うことのできる機能性材料であることから、環境調和型の物質変換プロセスとして期待されております。光触媒反応は、光吸収によって生じた電子と正孔が、表面に吸着した化学物質と反応することによって進行します。そのため、光触媒の活性は粒子の物理化学的特性に大きく左右されます。そのなかでも、半導体微粒子のバルク・表面に多数存在する欠陥サイトは、電子・正孔のトラップサイトや再結合サイトとして働くことから、これらの欠陥の特性（欠陥の量やエネルギー準位）が光触媒反応の活性に大きな影響を及ぼす因子であると考えられてきました。

そこで、著者らは、電子（正孔）



トラップとなる欠陥準位から伝導帯（価電子帯）のエネルギー差が、赤外光のエネルギーに相当することに着目し、この光学遷移に由来する微弱な赤外光吸収を光音響検出することにより、半導体微粒子の欠陥のエネルギー準位の解析を行ってきました。本手法は、従来の赤外分光法に比べ、試料を前処理することなく、光触媒反応と同様の条件で測定可能といった優位性があります。

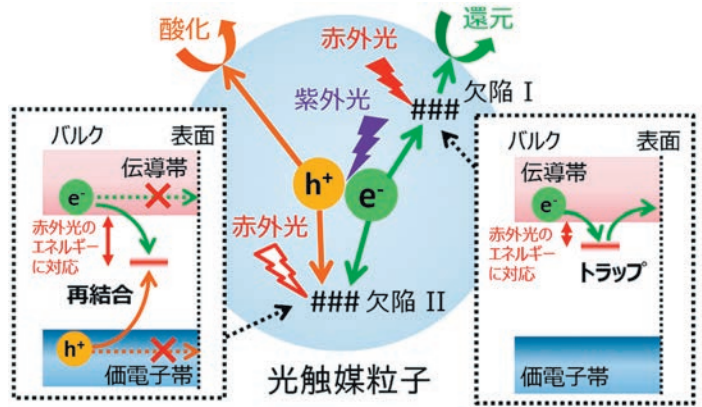


図4 半導体の欠陥のエネルギー準位評価

## 5 光触媒に伴う熱量変化の計測

光触媒反応は、水分解反応や二酸化炭素還元反応に代表されるような物質に光のエネルギーが蓄積される（自由エネルギー変化 $\Delta G$ が正となる）反応を進行させることができず。では、この反応に必要な光照射を行いながら、光音響効果を観測するとどうなるでしょうか。上述の原理からすると、吸収された光エネルギーのうち使われなかったものが発生熱量になりますので、この場合では、反応の効率が高くなるにつれ、発生熱量つまり音が小さくなるという現象が見られるはず（図5）。

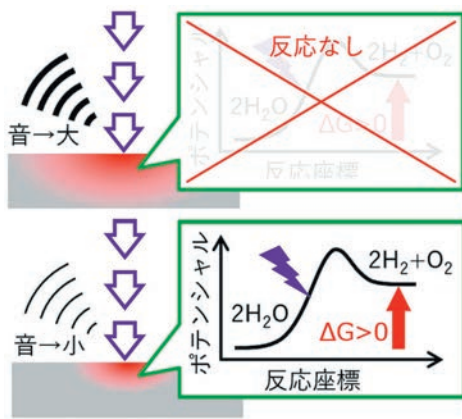


図5 光触媒反応場における光音響効果

この構想を実証するには、光音響分析系と光触媒反応系と組み合わせ

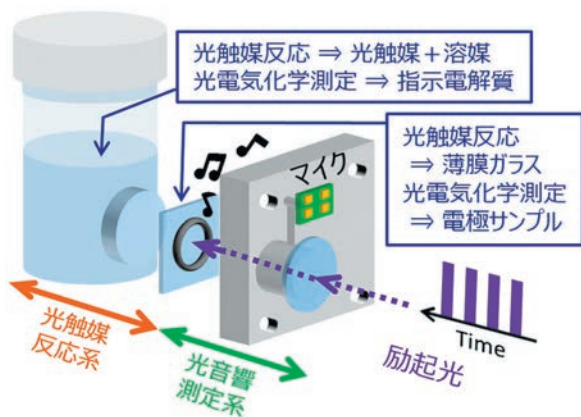


図6 光触媒反応の反応熱検出のための分析セル

る必要があります。一方で、光音響分析のセンサであるマイクは、湿度に弱いために、揮発成分を含む液体雰囲気下においては、測定精度に問題があります。光触媒反応には固液界面で行う懸濁系の反応もあり、この光触媒反応場を分光的に観測するには、懸濁液のままの光吸収を測定する必要があります。そこで、光音響セルと、光触媒反応器の間に薄膜ガラスを設けることで、懸濁液の流入を防止しつつ、薄膜ガラスを伝わってきた微弱な光音響信号をマイクで検出するためのセル設計を行いました（図6）。

## 6 おわりに

このセルを使用することにより、光触媒反応や光電気化学反応（この場合はジュール熱も観測されます）に由来した熱量変化を分析することが可能になりました。さらに、この熱量を解析することにより、半導体光触媒では測定が難しいと考えられてきた量子効率（生成した電子・正孔が反応に利用された割合）を定量することが可能です。

本稿では、光音響効果を用いた分析手法として、著者らの取り組みを紹介しました。これらは、光音響効果を利用した分析例のほんの一部に過ぎず、光音響効果の特徴を活かした分析手法は、多種多様に存在します。一方で、光音響効果は雑音源となりうる音や振動に弱く、分析セル内部の密閉度を高めないと感度良く測定できないなどの欠点が存在するため、その利点が十分に活かされていない側面があります。しかし、このような欠点を克服し、温故知新の精神で光音響効果の利点を十分に引き出すことができれば、他にない分析手法となるのではないかと期待しています。