

光音響法による界面現象の測定

合 志 陽 一

東京大学工学部工業化学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1980年6月14日 受理)

Measurement of Interface Phenomena by the Photoacoustic Method

Yohichi Gohshi

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received June 14, 1980)

Difficulties are briefly described in measurements of interface phenomena. The principle of photoacoustic spectroscopy (PAS) is introduced by explaining energy transfer routes. Light absorbed at an interface produces light (fluorescence), chemical species, and heat. PAS utilizes the heat generated after light absorption by detecting the pressure change due to the temperature rise. Therefore, PAS is very insensitive to the elastic scattering of light, which causes serious difficulties in conventional spectroscopic methods applied to inhomogeneous systems, i.e., interfaces.

Instrumental features are explained especially for a detection cell. For a gas-solid interface system, a sensitive microphone placed on the wall of a sample chamber is used to detect the heat emitted as sound at an interface. For a liquid-solid interface system, a piezoelectric ceramic is utilized as a pressure sensor and also as part of the cell for the liquid.

Recent results are described for in situ observation of spectral sensitizing dyes at a semiconductor electrode-solution interface and at a semiconductor-gas interface.

測定法が発達すると、それに応じて進歩する学問分野がある。たとえば生物学の分野は、電子顕微鏡の発達に支えられるところが大変多かったといえよう。著者の専門は分析化学であるが、別の表現でいえば計測化学と情報化学をまとめた分野であり、その発達が他の分野の発展を助けることは当然でもあり、また課せられた責任ともいえる。とりわけ化学の諸分野への化学計測を通じての寄与に関心をもつところである。さて、化学の分野で計測の点で最も大きな問題をかかえているのが界面現象であろう。「表面科学」の読者であれば

常識であるが、真空-固体間の界面については、現在、各種の測定法があり、費用の面を別とすれば、研究の手段はかなりととのっているといえよう。ところが、化学の分野で問題となる界面は、主として気-固、液-固、液-液、固-固といったものである。また、工学の分野で関心のもたれる触媒などでは非常に濃く、かつ組成の複雑（汚い）なシステムである。また、液体中での材料の腐食の問題などでは、その複雑さは非常なものである。いずれにしても、従来の表面科学研究の主要な武器である高真空中での荷電粒子を使う測定

法は、適用困難な領域である。しばしば使われるやり方は、変化が起ったあとで試料(固体)表面を高真空中にうつし、変化の遺跡を見て、過去の有様を推測することである。このような方向は、もちろん、多くの情報をあたえてくれる。しかし、もっと直接に界面での現象をとらえる方法があれば、より正確な情報が得られることは間違いない。そのような方法への要求は、極めて強いといつてよいであろう。従来の方法の難点は、高真空中での測定のため、実際の界面現象が起っている状態での測定が困難であり、また、高真空中にうつすとき、状態に変化がおこる可能性をもつことである。一方、高真空中を使わずに光学的スペクトルを使う方法もあるが、周知のように、粉体のような不均質系には適用が難しく、また、界面と下地からの情報を分離するのも容易ではない。高真空中を使わない方法として他の可能性は磁気共鳴吸収であるが、この方法はさらに界面と下地の情報分離が難しい。このあたりの最近の事情は成書⁽¹⁾によくまとめられている。要するに、界面に選択的で、かつ、密な雰囲気(dense)下で、出来得れば不均質な状態で有効性をもつ測定法が望まれるのである。

光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy, PAS)は、上記のような条件を完全ではないにしてもかなり満す可能性のある方法である。この方法の起源は古く、電話の発明者 Bell の時代にさかのぼるという。⁽²⁾ しかし、実用性をもつ測定法

として登場したのは、この数年のことである。すでにまとまった解説書⁽³⁾もあり、また一般的分析測定の立場からの総説・解説が本邦でもいくつかある。^{(4)~(6)} この方法は基本的には散乱に対して敏感でなく真に吸収された光にのみ応答するため、不均一系や界面現象に有利な測定法と考えられる。しかし、界面現象への応用は、その可能性にもかかわらず、極めてすくない。本稿では著者の研究室で行われた織田・沢田らの研究を中心に紹介する。

1. 光音響法の原理

Fig. 1 に示すように、光は物質と相互作用すると、様々の現象を起すが、そのプロセスの第一

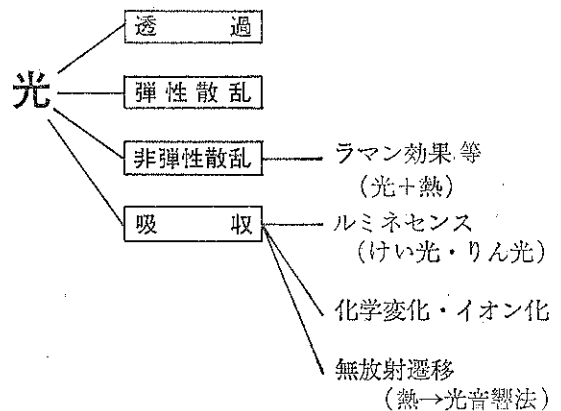


Fig. 1.

Interaction between light and material

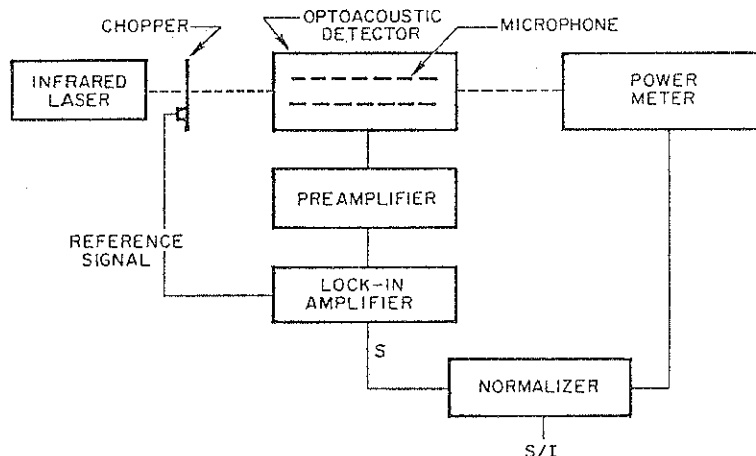


Fig. 2.

Schematic diagram of a typical optoacoustic system.

段階は吸収・散乱・透過となる。吸収のプロセス中、無放射遷移として熱になる部分があるが、この熱を熱膨張—圧力変化—音響として検出するのが光音響法である。極めて簡単なものであるが、強力な光源と感度の良い音響検出法が必要である。最近、それらは比較的容易に入手できるので、装置の自作も可能である。Fig. 2 に装置の概要を示す。レーザー光源を用いた気体用の一例である。⁽⁴³⁾

光音響法を界面に適用するとき、どのような機構で音響信号が発生するかを知っておく必要があろう。まだ界面について直接に解析した報告はないが、一般的なケースは解析されている。Fig. 3 を一次元モデルとして考える。^{(43), (44)} 光が試料で吸収され、表面の温度が上昇し、熱膨張で圧力が信号として検出されるとき、その信号 Q の大きさは次のようなケースに分類され、それぞれ近似的に与えられる。透明な固体（試料）($\mu_s > 1$) では、

- a) 固体が熱的に十分薄い時 ($\mu_s \ll l$; $\mu_s > \mu_a$)

$$Q \simeq \frac{(1-i)\alpha l}{2a_g} \left(\frac{\mu_b}{K_b} \right) Y \quad Y \text{ は定数}$$

- b) 固体が熱的に薄い時 ($\mu_s > l$; $\mu_s < \mu_a$)

Q の挙動は a) に同じ。

- c) 固体が熱的に厚い場合 ($\mu_s < l$; $\mu_s \ll \mu_a$)

$$Q \simeq -i(\alpha\mu_s/2a_g)(\mu_s/K_s)Y$$

不透明な固体（試料）($\mu_a \ll l$) では、

- d) 固体が熱的に薄い時 ($\mu_s \gg l$; $\mu_s \gg \mu_a$)

$$Q \simeq [(1-i)/2a_g](\mu_b/K_b)Y$$

- e) 固体が熱的に厚い時 ($\mu_s < l$; $\mu_s > \mu_a$)

$$Q \simeq \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{K_s} \right) Y$$

- f) 固体が熱的に厚い時 ($\mu_s \ll l$; $\mu_s < \mu_a$)

$$Q \simeq \frac{-i\alpha\mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{K_s} \right) Y$$

さて、界面であれば、どのケースにあてはまるかという、関与する物質の量がきわめてすくないわけで、a) のケースに相当するといえる。要するに下地の影響をうけつつも α (吸収係数) に比例する音響信号が出ることになる。 α は波長で走査すれば吸収スペクトルとなり、界面物質のスペクトルを得ることができる。

2. 光音響分光装置

光音響装置の概要は Fig. 2 に示したが、光源

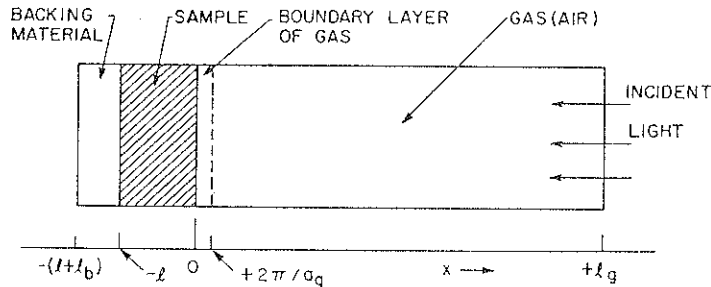


Fig. 3.

Cross-sectional view of a simple cylindrical photoacoustic cell.

Q : pressure variation

i : $\sqrt{-1}$

α : optical absorption coefficient of the solid sample

l : sample thickness

a_j : $\sqrt{\omega/2\beta_j}$ thermal diffusion coefficient, ω : chopping frequency of the incident light, $\beta_j = K_j/\rho_j$ C_j : thermal diffusivity of material j

μ_j : a_j^{-1} thermal diffusion length of material j

K_j : thermal conductivity of material j

ρ_j : density of material j

C_j : specific heat of material j

subscript s, g, b: solid, gas, backing material

にはレーザーあるいはキセノンランプが一般的である。分光器は明るいものが必要である。検出は、気体には高感度のマイクロホン、液体には圧電セラミックによることが多い。光源をチョッパーで断続し、ロックインアンプで信号を増幅する方式が大部分である。工夫を要するのは光音響セルの構造である。検出効率を高く、ノイズ・バックグラウンドをさげるため、無用の空間をすくなくし、また試料以外の部分での光の吸収をおさえるようにする。Fig. 4 は、気体媒体の場合のセルの例である。⁽⁴⁾ また、Fig. 5 は液体用のセルである。⁽⁴⁾

3. 界面現象測定への応用例

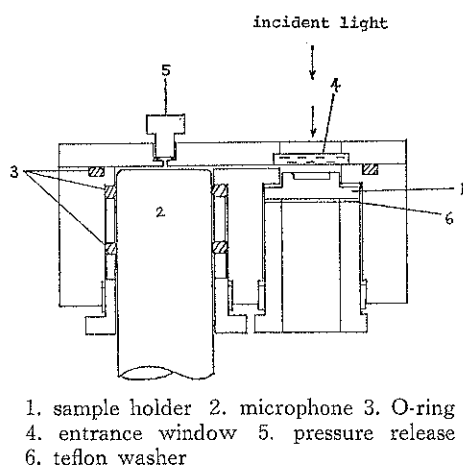


Fig. 4.

The photoacoustic cell

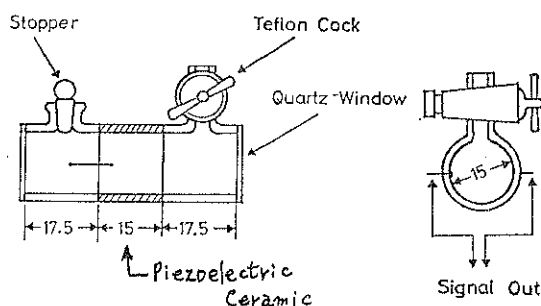


Fig. 5.

The photoacoustic cell for liquid

a) 液固界面での測定 液固界面現象の直接測定は、非常に困難である。しかし光音響法によれ

ば、液体自体を圧力媒体とすることができ、測定の可能性がでてくる。Fig. 6 はその測定装置を示す。これは SnO_2 と 10^{-4} M sodium fluorescein (色素) を含む 0.1 N KNO_3 溶液の界面での色素の光増感作用を検討するためのものである。^{(4), (5)} SnO_2 電極と溶液間の電位を変化させて 488 nm での光音響信号を測定すると Fig. 7 のような応答があらわれる。これは界面での吸着された色素濃度を示している。酸化型の色素が光電流に関与するが、その増減と光音響信号の増減は良い相関を示し、電極界面での色素の量と状態について興味ある情報をあたえてくれる。このような測定は、

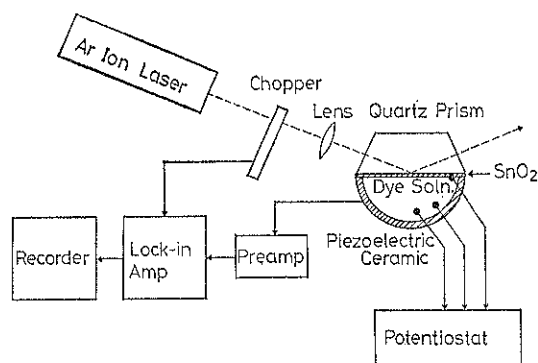


Fig. 6.

Block diagram of the apparatus for the photoacoustic measurement of interface.

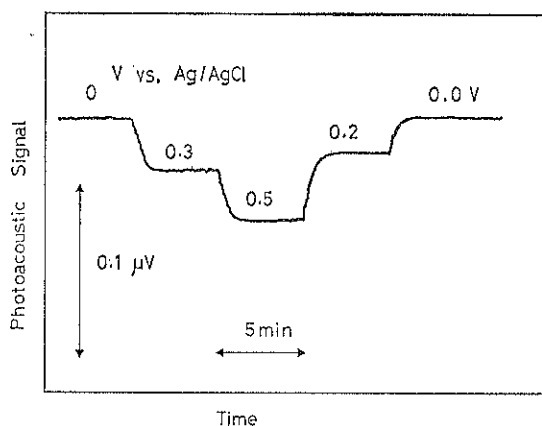


Fig. 7.

Potential dependence of the photoacoustic signal of sodium fluorescein (10^{-4} M) at the SnO_2 electrode-solution interface in 0.1 N KNO_3 aqueous solution at 488 nm .

従来極めて困難であったもので、今後の測定法として有望と考えられる。光エネルギーの変換の点から最近重視されるようになった光化学の基礎的研究手段となる可能性をもっている。

b) 粉体表面現象の測定 粉体表面での現象の測定も直接には難しい。しかし、工業的な分野では、粉体を使い反応を行わせることが多く、その測定法への要求は強い。Fig. 8^{(8), (9)}は ZnO 表面に光増感色素 (rosebengal) を吸着させ、光による電子の注入現象とそれにとまなう色素の分解を測定する装置の概要である。Fig. 9^{(10), (15)}は、色素の分解状況を光音響法で測定した結果である。担体が ZnO であれば、電子の注入と色素の分解

がおこり、このような変化がみとめられる。しかし帯構造上電子の注入がおこらない Al_2O_3 を担体にしたときは、変化がみとめられない。

以上、いくつか界面現象への応用例をあげたが、光音響法自体が最近発展しはじめたものであり今後の応用の拡大に注目したい。とくに不均一系の測定、無放射遷移の測定に適している本質的特徴が有効な分野には興味ある方法であろう。本稿をまとめるにあたり協力いただいた織田昌平、沢田嗣郎両博士および御指導いただいた鎌田仁教授に感謝いたします。

文 献

- (1) W. N. Delgass et al., "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis" Academic Press, N. Y., (1979).
- (2) A. G. Bell, Am. J. Sci., 20, (1880) 305.
- (3) Y-H. Pao, ed., "Optoacoustic Spectroscopy and Detection" Academic Press, N. Y., (1977).
- (4) 浅井和弘, 五十嵐隆, 応用物理, 44, (1975) 801.
- (5) 鷺尾邦彦, 分光研究, 27, (1978) 89.
- (6) 茅 幸二, ぶんせき, (1977) 694.
- (7) 横山 友, 化学の領域, 31, (1977) 1091.
- (8) 横山 友, ぶんせき, (1978) 781.
- (9) 沢田嗣郎, 山本雅秋, ぶんせき, (1979) 172.
- (10) A. Rosencwaig, Phys. Today, 28, (1975) 23.
- (11) A. Rosencwaig, Anal. Chem., 47, (1975) 592A.
- (12) 3) の p. 136.
- (13) 1) の p. 96, 3) の p. 198.
- (14) A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys., 47, (1976) 64.
- (15) 沢田嗣郎, 山本雅秋, ぶんせき, (1979) 174. 山本雅秋, 東京大学修士論文 (1979).
- (16) 織田昌平, 東京大学博士論文 (1979).
- (17) T. Iwasaki, T. Sawada, H. Kamada, A. Fujishima and K. Honda, J. Phys. Chem., 83, (1979) 2142.
- (18) T. Sawada, S. Oda, T. Iwasaki, K. Honda and H. Kamada, Proc. Jap. Acad., (in press) (1980)
- (19) T. Iwasaki, S. Oda, H. Kamada and K. Honda, J. Phys. Chem., (in press) (1980)

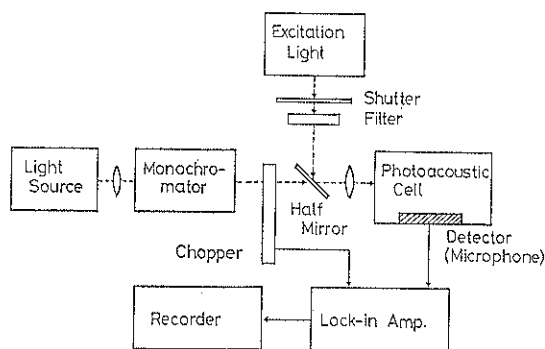


Fig. 8.

Block diagram of the apparatus for the measurement of the photoacoustic spectra of the semiconductor powder-dye interface.

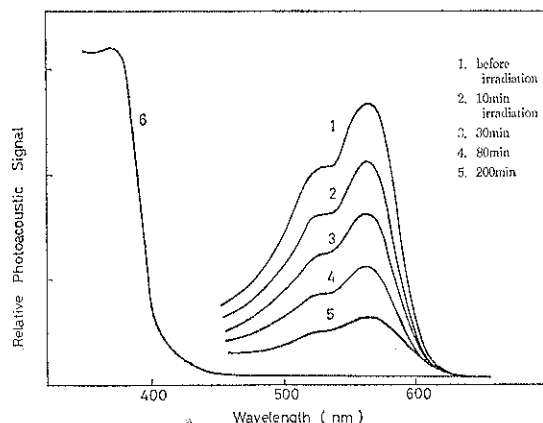


Fig. 9.

Change in the photoacoustic spectra on irradiation ($\lambda > 500 \text{ nm}$) of rosebengal adsorbed on ZnO powder.