

原 著 論 文 (2)

全反射光音響分光法による固液界面の反射率の検討

樋 上 照 男[†]・川 部 雅 章・土 井 清 三^{*}・横 山 友[†]

長岡技術科学大学工学部化学系 〒940-21 長岡市上富岡町長峰 1603-1

^{*}東芝総合研究所 〒210 川崎市幸区小向東芝町 1

(1988年12月5日 受理)

Photoacoustic Estimation of Reflectivities at Solid-Liquid Interfaces by using Total Internal Reflection Technique

Teruo HINOUE[†], Masaaki KAWABE, Seizo DOI^{*} and Yu YOKOYAMA

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology

1603-1, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi, Niigata 940-21

^{*} Toshiba R & D Center Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210

(Received December 5, 1988)

The relationship between the reflectivity and the photoacoustic signal magnitude was examined at various solid-liquid interfaces by changing the angle of incidence in total internal reflection photoacoustic spectrometry (TIR-PAS). On the basis of a theory for the photoacoustic signal generation, the relationships could be explained with respect to the glass-dye solution and glass-ITO (Indium-tin oxide) film-dye solution interfaces. In addition, photoacoustic signals arising from surface plasmon-polaritons were observed at the glass-gold film-dye solution interfaces. From these findings, it has been shown that both of optical and thermal properties of the solid-liquid interfaces can be studied by means of TIR-PAS.

1. 緒 言

近年、種々の界面の研究手段として光の反射を用いる方法が検討されている¹⁾。これらの反射法は ESCA や オージェ電子分光法などの真空を要する方法に比べ界面現象の *in situ* な観察に適しており測定装置も簡単で安価である。しかし、エリプソメトリや赤外線吸収スペクトル測定のアTR法などを除き、今のところ反射法は一般的な界面現象の研究手段として利用されるまでには至っておらず今後の発展が期待される。著者らは全反射法のすぐれた空間分解能²⁾と光音響分光法の吸光種に対する高感度な検出能力³⁾に着目し、これらを組み合わせた全反射型光音響分光法 (Photoacoustic Spectrometry Coupled with Total Internal Reflection Technique, 以

後 TIR-PAS 法と略す)を開発した^{4,5)}。さらにこの方法を固液界面の色素の濃度分布の測定に利用する⁶⁾とともに TIR-PAS 法の光音響信号に対する試料物質の熱的・力学的性質の影響を理論的・実験的に検討してきた^{7,8)}。本報では今までの知見をもとにしてガラス-溶液界面およびガラス-薄膜-溶液界面から得られる TIR-PAS 法の信号の入射角依存性を調べ、これを計算より求めた反射率の入射角依存性と比較検討することにより TIR-PAS 法の信号の物理的内容を明らかにする。また TIR-PAS 法の応用範囲についても考察する。

2. TIR-PAS 法の原理

TIR-PAS 法の原理を Fig. 1(a) に示す。レーザ光 (励起光) が屈折率の高い透明な固相 (ガラス) から屈折率の低い透明な液相 (溶液) に臨界角以上の入射角で入射するとき、レーザ光は全反射を起こし固液界面で完全に反射される。しかし同時に界面に沿って進行し強度が液相の深さ方向に指数関数的に減衰するエバネッセント

[†] 現所属 大阪大学理学部化学科 〒560 豊中市待兼山町1番1号

Present address, Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka 560

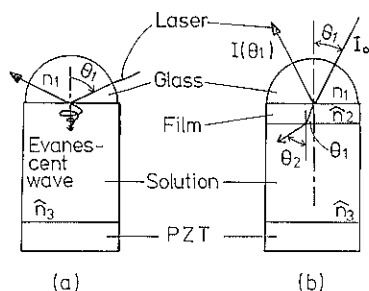


Fig. 1 Schematic illustration for photoacoustic signal generation in TIR-PAS.

波も生じる。液相が吸光種を含むとき、入射したレーザー光はエバネッセント波を介して溶液と相互作用して一部吸収される。すなわちレーザー光はもはや完全には反射されず吸収された分だけ弱められて反射する。通常の全反射法では入射光強度と反射光強度を測定しそれらの強度比やその対数すなわち反射率や反射吸光度を取り扱うが、TIR-PAS法では光の強度を直接に測定せずエバネッセント波を介して吸収された光エネルギーの熱への変換に際して生じる圧力変化を、液相に直接接した圧電素子を用いて、光音響信号として検出する。全反射にともなうエバネッセント波の存在する領域は、その強度が界面の強度の $1/e$ に減少する距離すなわち侵入の深さで見積られる。侵入の深さはその界面を構成する物質の光学定数、入射角および入射光の波長に依存しその値は波長の数分の1から数倍程度である²⁾。それゆえ可視領域の入射光では侵入の深さは数 10 nm となり、エバネッセント波は界面現象を調べるための良いプローブとなる。しかしその反面エバネッセント波を介して起こる吸収も通常は微弱で普通の検出法では感度が不足する。感度の不足を補うために目的に応じて多重反射の利用などの工夫がなされてきたが、潜在的には1回の反射で十分な S/N 比を以て測定できる程度に高感度な測定法が望まれていた。一方、溶液に対する光音響分光法は励起光として高出力のレーザー光を用い検出器として溶液に直接接する圧電素子を用いるとき、光の吸収の高感度な検出法となる³⁾。TIR-PAS法ではこの光音響分光法の長所を取り入れ1回の反射に対しても充分な S/N 比での測定が可能である。また通常の全反射法とは異なり反射光強度の測定のための光学系を必要としないため入射角を変化させるような実験では光学系が簡単になることも付加的な長所である。勿論、TIR-PAS法の信号は試料の光学的性質だけでなく熱的・力学的性質にも依存する。この信号と光学的性質のみによって決まる反射率とを比較することから観察の対象である界面での熱の挙動の検

討が可能であり、これが本報の目的でもある。

3. 実験

3.1 測定装置

TIR-PAS法の測定装置の概略図を Fig. 2 に示す。励起光源として 632.8 nm で 5 mW の He-Ne レーザ (Spectra-Physics, 105-1) を用い、レーザー光を光学断続器で 15 Hz の断続光としたのち凸レンズを通して TIR-PAS セルに入射させた。セル内で発生した光音響信号を試料溶液に直接接している円盤状の圧電素子 (村田製作所, 4000-BKA) で検出しプリアンプおよびバンドパスフィルタで処理したのちロックインアンプ (NF, LI-574 A) で測定した。セルは回転ステージ上に設置し、回転ステージをステッピングモータ (オリエンタルモータ, UPD 569) とコントローラ (オリエンタルモータ, PC 100) で駆動してレーザー光の入射角を調節した。またこれらをダンパ付きの鉄製のケースに納め電氣的・機械的雑音をできるだけ除くようにした。TIR-PAS セルの分解図を Fig. 3 に示す。全反射素子として半円筒形ガラスプリズムを用いて入射角調節の際の回転操作に対しレーザー光が常に半円筒形ガラスプリズムの平面の中心に入射するようにした。圧電素子はステンレス鋼製の円筒

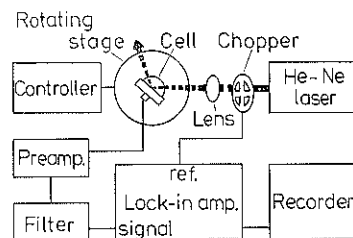


Fig. 2 Instrumental arrangement of the photoacoustic spectrometer.

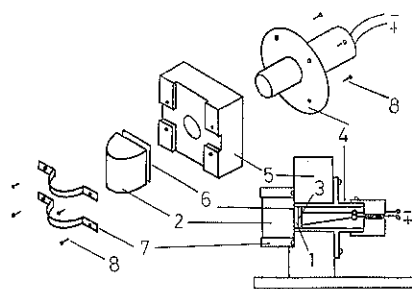


Fig. 3 Exploded view and cross-sectional view of the photoacoustic cell.

1) sample solution; 2) glass prism; 3) piezoelectric transducer; 4) sample holder; 5) cell holder; 6) packing sheet; 7) spring; 8) screw.

内にエポキシ樹脂で接着した。溶液をガラスプリズム側から、圧電素子とステンレス鋼円筒によって囲まれる部分（直径 15 mm, 厚さ 1.5 mm）に満たしガラスプリズムでふたをするようにして密閉した。

3.2 試 料

検討したガラス-溶液界面（2相系界面）とガラス-薄膜-溶液界面（3相系界面）を Table 1 に示す。ITO 膜および Au 膜は日本真空光学(株)で蒸着作成した。吸光種として用いた色素のブリリアントブルー FCF (BB) は東京化成のものをそのまま使用した。溶液は蒸留水および特級メタノールにより適当な色素濃度に調製した。

3.3 測定手順

あらかじめ作成したプログラムにしたがってステップモータを駆動し、入射角を適当な間隔で変えながら逐次光音響信号を自動的に記録した。また信号はレーザー光が全反射を起こす範囲だけでなく 0° から 90° の全入射角範囲にわたって測定した。さらに信号測定は入射面に対して垂直 (E_1) および平行 (E_2) に偏光したレーザー光に対しても行なった。一方、各入射角での反射率は Hansen の式⁹⁾より計算した。計算に用いた諸物質の光学定数を Table 2 に示す。

4. 理 論

実験結果を検討する前に TIR-PAS 法から得られる光音響信号強度と反射率の関係を理論的に検討する。

Table 1 Interfaces tested in this work.

Phase	Two-phase system	Three-phase system
Glass	TaFD ^{a)}	BSC ^{b)} TaFD ^{a)}
Film	—	ITO ^{c)} Au
Solution	BB ^{d)} methanolic solutions	

a) Dense tantalum flint glass; b) boro silicate crown glass; c) indium-tin oxide; d) brilliant blue FCF.

Fig. 1(b) において入射光強度を I_0 とし入射角 θ_1 における反射光強度を $I(\theta_1)$ とするとき、測定される光音響信号強度 $p(\theta_1)$ は次式で表わされる。

$$p(\theta_1) = K(\theta_1) \times [I_0 - I(\theta_1)] \quad (1)$$

ここで $K(\theta_1)$ は、あとで詳しく述べるように、光音響信号に影響を与える種々の因子を含む係数であり、入射角に依存する。(1)式を変形して

$$p(\theta_1) = [K(\theta_1)/I_0] \times [1 - R(\theta_1)] \quad (2)$$

とする。ここで $R(\theta_1) \equiv I(\theta_1)/I_0$ であり、これは入射角 θ_1 の反射率である。(2)式は光音響信号強度と反射率の関係を示すが、この式を用いることは $K(\theta_1)$ に含まれる種々の因子のうち入射角に依存しない因子までも評価する必要が生じる。これを避けるため(2)式の両辺を垂直入射 ($\theta_1 = 0^\circ$) の光音響信号強度 $p(0^\circ)$ で割り変形すると

$$p(\theta_1)/p(0^\circ) = [K(\theta_1)/K(0^\circ)] \times \{[1 - R(\theta_1)]/[1 - R(0^\circ)]\} \quad (3)$$

$$P(\theta_1) \equiv p(\theta_1)/\{p(0^\circ)/[1 - R(0^\circ)]\} \\ = [K(\theta_1)/K(0^\circ)] \times [1 - R(\theta_1)] \quad (3')$$

となり $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ では入射角に依存しない因子は約分され消去される。以後、 $P(\theta_1)$ を規格化光音響信号強度と呼ぶ。 $P(\theta_1)$ は入射角 θ_1 での光音響信号強度を反射率補正を行なった垂直入射の光音響信号強度で規格化したものであるといえる。(3')式よりわかるように、TIR-PAS 法の信号強度と反射率との関係は $P(\theta_1)$ と $1 - R(\theta_1)$ の比較により $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ の物理的内容を明らかにすることにより調べられる。

5. 結果および考察

5.1 二相系界面

最初に最も単純なガラス-溶液系での光音響信号強度と反射率の関係について述べる。Fig. 4 にガラス-5 mmol·dm⁻³ BB メタノール溶液の $P(\theta_1)$ と $1 - R(\theta_1)$ を各々白丸と実線で示す。黒丸は、後で述べるように、 $P(\theta_1)$ を(3')式の $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ で補正した値を示す。 E_1 と E_2 の両偏光に対して結果を得たが同様の考察が可能

Table 2 Optical constants used in the calculation of the reflectivities at the interfaces.

Optical constant ^{a)}	Materials				
	TaFD ^{b)}	BSC	ITO ^{c)}	Au ^{d)}	BB soln.
Refractive index, n	1.926	1.525	1.726	0.166	1.3271
Extinction coefficient, k	0	0	0.0042	3.15	$1.51 \times C^e$
Thickness/nm	—	—	205	40, 80	—

a) Values at 632.8 nm; b) "Hoya Optical Glass Technical Data", ed. by HOYA Corp. (Tokyo, 1984); c) experimental values; d) D. W. Lynch and W. R. Hunter: "Handbook of Optical Constants of Solids", ed. by E. D. Palik (Academic Press, Inc., London, 1985) p. 294; e) C denotes the concentration of BB in mol·dm⁻³.

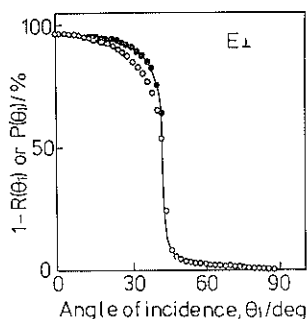


Fig. 4 $P(\theta_1)$ and $1-R(\theta_1)$ vs. θ_1 for the TaFD glass-5 m mol · dm⁻³ BB methanolic solution interface.
○ $P(\theta_1)$; ● $P(\theta_1) \times K(0^\circ)/K(\theta_1)$; — $1-R(\theta_1)$.

であったのでここでは $E_\perp$ に対する結果だけについて述べる。 $P(\theta_1)$ は、臨界角 $\theta_c (=43.6^\circ)$ 以上の θ_1 の範囲では、 $1-R(\theta_1)$ とほぼ一致するが、 θ_c 以下の θ_1 の範囲では、 $1-R(\theta_1)$ に比べて小さな値となり θ_1 が θ_c に近づくにつれて小さくなる傾向は著しくなる。 $\theta_1 > \theta_c$ の範囲での両者の一致と $\theta_1 < \theta_c$ の範囲での両者の差を(3')式の係数 $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ を考察することにより説明する。今までにガラス-溶液二相系界面に対して $\theta_1=0^\circ$ と $\theta_1 > \theta_c$ の範囲での $K(\theta_1)$ は次のように表わされている^{7,8)}。

$$K(\theta_1) = [S/(2\omega l)] \times [(\alpha_T v^2)/C_p] \times N(p, q) \quad (4)$$

$$N(p, q) = [1/(p+1)] \times$$

$$\sqrt{[q^4 + 2pq^3 + 2p^2q^2 - 4p(p+1)q + 4(p+1)^2]/(q^4 + 4)} \quad (5)$$

但し $p = k_1 a_1 / k_3 a_3$, および $\theta_1 = 0^\circ$ のとき $q = \beta / a_3 = \mu_3 / \mu_\beta$ であり、 $\theta_1 > \theta_c$ のとき $q = 1/d(\theta_1) a_3 = \mu_3 / d(\theta_1)$ である。添字 1, 2, 3 は各々ガラス, 薄膜, 溶液に対応する。ここで S は測定系の光音響信号-電圧変換係数, ω は断続周波数, l は溶液の厚さ, α_T は溶液の体積膨張率, v は溶液中の音速, C_p は溶液の比熱, k は熱伝導度, a は熱拡散係数である。 β と $\mu_\beta, \mu_1, d(\theta_1)$ はそれぞれ溶液の吸収係数と侵入長, 熱拡散長, 侵入の深さで, $d(\theta_1)$ は侵入の深さが入射角の関数であることを示す。(4)式より $K(\theta_1)$ の各変数のうち入射角に依存する変数は $N(p, q)$ の q だけであると考えられ, それゆえ

$$\begin{aligned} K(\theta_1)/K(0^\circ) &= N[p, q(\theta_1)]/N[p, q(0^\circ)] \quad (6) \\ &= \sqrt{\frac{(q\theta^4 + 4)[q\theta^4 + 2pq\theta^3 + 2p^2q\theta^2 - 4p(p+1)q\theta + 4(p+1)^2]}{(q\theta^4 + 4)[q\theta^4 + 2pq\theta^3 + 2p^2q\theta^2 - 4p(p+1)q\theta + 4(p+1)^2]}} \quad (6') \end{aligned}$$

となる。(6')式で $q\theta = q(\theta_1)$ とした。断続周波数が 15 Hz のとき, ガラスとメタノール溶液に対する熱拡散長 μ_1 と μ_3 は各々 85 μm と 46 μm で p は 1.9 である。 $\theta_1 > \theta_c$ の全反射の範囲では侵入の深さ $d(\theta_1)$ は θ_1 にと

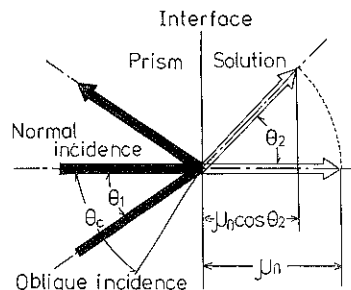


Fig. 5 Dependence of the normal component of the optical penetration length on the angle of incidence.

μ_β : optical penetration length, θ_1 : angle of incidence, θ_2 : angle of refraction.

もなって変化するがその値は 100 nm 以下であり, $q(\theta_1)$ は 460 以上と p に比べ大きな値となる。このため(6')式は θ_1 が変化したとしてもほぼ一定の値をとり, その値は溶液が 5 m mol · dm⁻³ BB メタノール溶液に対して 0.78 となる。このことから $\theta_1 > \theta_c$ の範囲で $P(\theta_1)$ と $1-R(\theta_1)$ がほぼ一致することが説明できる。一方, $\theta_1 < \theta_c$ の範囲での $q(\theta_1)$ の入射角依存性を次のように考えた。Fig. 5 は入射角の変化にともなう光の屈折の変化の様子を示す。光の侵入長 μ_β は入射角が変化してもその大きさを変えないがその法線方向成分は $\mu_\beta \cos \theta_2$ の形で変化する。光音響信号は光の吸収により発生する熱の伝導挙動に依存するため, $\mu_\beta \cos \theta_2$ で評価される熱の発生領域の入射角依存性は信号に大きな影響を与えると考えられる。このことを考慮して(4), (5)式において, $0^\circ < \theta_1 < \theta_c$ の範囲で q を改めて $q = \mu_3 / \mu_\beta \cos \theta_2$ とすると(6), (6')式より $\theta_1 < \theta_c$ の範囲での $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ を見積ることができる。 $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ で補正した $P(\theta_1)$ は, Fig. 4 に示すように, $1-R(\theta_1)$ とよく一致し, 上述の補正が正しいことを裏づける。以上のことを定性的に言いかえると, $\theta_1 < \theta_c$ の範囲では入射角 θ_1 が大きくなるにしたがって屈折角 θ_2 も大きくなり, 熱の発生する領域が $\mu_\beta \cos \theta_2$ にしたがって薄くなりガラス表面へと接近してゆく。このため光音響信号を発生させる原因となる熱がより大きな割合でガラス相へと逃げてゆくため, $P(\theta_1)$ は $1-R(\theta_1)$ より小さく, θ_1 が θ_c に近づくにつれてその傾向が著しくなる。また, $\theta_1 > \theta_c$ の範囲では熱の発生する領域は完全にガラス表面に限られているといつてよく θ_1 が変化しても熱の散逸にはほとんど影響があらわれないため $P(\theta_1)$ と $1-R(\theta_1)$ が一致すると解釈できる。Fig. 6 はガラス-0.1 mol · dm⁻³ BB メタノール溶液に対する $P(\theta_1)$ と $1-R(\theta_1)$ を示す。この場合は前の場合と異なり $K(\theta_1)/K(0^\circ)$ の補正をせずとも

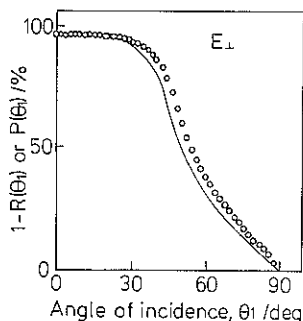


Fig. 6 $P(\theta_i)$ and $1-R(\theta_i)$ vs. θ_i for the TaFD glass-0.1 mol·dm⁻³ BB methanolic solution interface.
○ $P(\theta_i)$; — $1-R(\theta_i)$.

$P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ はほぼ一致する。これは溶液の吸収係数 β が $3.0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と大きいから $q(\theta_i) = 140/\cos \theta_i$ となり $0^\circ < \theta_i < \theta_c$ の範囲で $K(\theta_i)/K(0^\circ)$ は実質上 1 となるためである。すなわちこのように吸収係数が大きな溶液の場合も全反射の場合と同様に光の吸収にともなって熱の発生する領域がガラス表面に限られ、 θ_i の変化が熱のガラスへの散逸にほとんど影響しないため、 $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ は一致する。またこのような界面では臨界角が明らかでないことを付け加えておく。以上、二相系界面については今までの理解をもとに光の吸収にともなって発生する熱の伝導挙動を考察することにより光音響信号強度と反射率の関係を説明することができた。

5.2 三相系界面

次にガラス-薄膜-溶液から成る三相系界面における $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ の関係について述べる。Fig. 7 は $E_\perp$ に対するガラス-ITO 膜-5 m mol·dm⁻³ BB メタノール溶液系の $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ を各々白丸と実線で示す。また ITO 膜の存在を無視して(6)式の $K(\theta_i)/K(0^\circ)$ で $P(\theta_i)$ を補正した結果を黒丸で示す。 $1-R(\theta_i)$

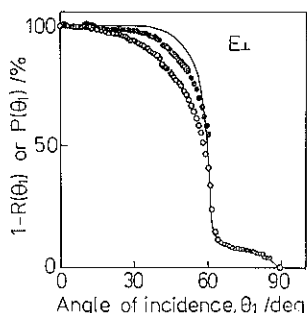


Fig. 7 $P(\theta_i)$ and $1-R(\theta_i)$ vs. θ_i for the BSC glass-ITO film (205 nm)-5 m mol·dm⁻³ BB methanolic solution interface.
○ $P(\theta_i)$; ● $P(\theta_i) \times K(0^\circ)/K(\theta_i)$; — $1-R(\theta_i)$.

の計算に用いた ITO 膜の光学定数は、溶液や偏光の異なる数種類の系の測定結果より $\theta_i > \theta_c$ の範囲の $P(\theta_i)$ に $1-R(\theta_i)$ が最もよく合致するようにして求めた¹⁰⁾。この値は $n_2 = 1.726 - 0.0042i$ となり勝部ら¹¹⁾の $n_2 = 1.67$ (表面近傍), 1.86 (基板近傍) および $k_2 = 0.006$ と比べて妥当な値である。二相系界面の場合と同様に $0^\circ < \theta_i < \theta_c$ の範囲で $P(\theta_i)$ は $1-R(\theta_i)$ に比べて小さくまたその傾向は θ_i が θ_c に近づくにつれて著しくなる。 $K(\theta_i)/K(0^\circ)$ で補正した $P(\theta_i)$ は $1-R(\theta_i)$ に近くはなるもののやはりまだ小さくなる。補正した $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ との差は明らかに ITO 膜によるものであり、これには (1) ITO 膜の熱的性質の影響や (2) ITO 膜による光の吸収の影響が考えられる。(1)については、ITO 膜の熱拡散長を酸化スズの比熱 ($0.35 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$), 密度 (7.00 gcm^{-3}), 熱伝導度 ($29.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)¹²⁾ を用いて計算すると、その値は 15 Hz で $510 \mu\text{m}$ となり膜厚の $0.205 \mu\text{m}$ に比べはるかに大きな値となるため、ITO 膜の存在は熱伝導の立場からは無視してよく問題の差違の原因とはならない。他方、(2)は ITO 膜内での光の吸収により発生した熱が TIR-PAS 法的光音響信号にあまり寄与しないことや ITO 膜の光路長が入射角に依存して変化し θ_i が 0° から θ_c に増すにしたがい光の吸収が全体の吸収の 1.7% から 3.5% に変化すると見積もられることから、これが差違の原因と推定される。以上、薄膜を含む三相系界面に対する TIR-PAS 法は反射率測定と同様に薄膜の光学定数の評価に利用できるだけでなく反射率測定とは異なって系の熱的な挙動をも検討しうる手段となる。透明電極である ITO 膜を利用したエレクトロクロミック素子などの電気化学素子が考案され実用化されているが¹³⁾、TIR-PAS 法のこのような素子の電極-電解質溶液界面の観察への応用が期待できる¹⁴⁾。

5.3 TIR-PAS 法による金の表面プラズモン-ポラリトンの観察

Fig. 8 にガラス-金膜-5 m mol·dm⁻³ BB メタノール溶液に対する $E_\perp$ と $E_\parallel$ の両偏光の $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ を示す。このような金薄膜を含む系では金の大きな消衰係数のため入射した光の大部分はガラス-金界面で反射され透過した光も大部分は金膜により吸収される。したがって、Fig. 8 の $P(\theta_i)$ は金薄膜の光音響信号強度の入射角依存性であるといえる。また金の熱伝導度は 300 K で $315 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ¹⁵⁾ とガラスや金属酸化物に比べ大きい。これらのことから(1)式の $K(\theta_i)$ の形を簡単に予想することはできないので、ここでは $P(\theta_i)$ と $1-R(\theta_i)$ の関係については述べない。しかし次のような理由より、TIR-PAS 法による金の表面プラズモン-ポラリトン (SPP)¹⁶⁾ の観察が確かめられた。SPP は Fig. 8 の $E_\parallel$

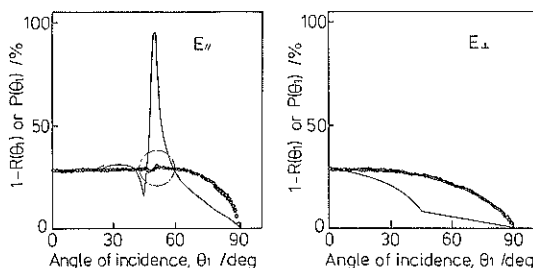


Fig. 8 $P(\theta_1)$ and $1-R(\theta_1)$ vs. θ_1 for the TaFD glass-gold film (40 nm)-5 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ BB methanolic solution interface.

○ $P(\theta_1)$; — $1-R(\theta_1)$.

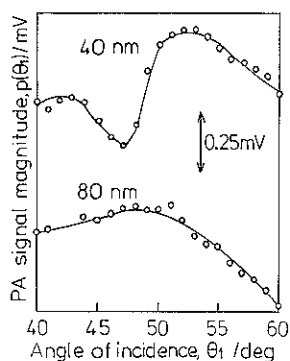


Fig. 9 Photoacoustic observation of surface plasmon-polaritons at the TaFD glass-gold film-5 mmol $\cdot$ dm $^{-3}$ BB methanolic solution interfaces.

に対する $1-R(\theta_1)$ より $\theta_1 \approx 50^\circ$ で観測されると予想されるが、Fig. 8 の円内およびそれを拡大した Fig. 9 に示すように、光音響信号強度にも $\theta_1 = 52^\circ$ で極大があらわれる。またこの極大は $E_{\parallel}$ の偏光に対してのみ観測されることや 40 nm の金薄膜の極大が 80 nm の極大に比べ大きくあらわれるが、これらのことも SPP の特徴と一致する¹⁶⁾。光音響分光法による SPP の観測はあまり知られておらず、TIR-PAS 法において試料や検出器の配置を工夫することにより、この方法を金属薄膜の光学的性質の研究手段として利用することも可能である。

6. 結 論

全反射型光音響分光法により種々の固液界面の検討を行ない、光音響信号強度と反射率との関係を明らかにすることを試みた。その結果、ガラス-溶液から成る二相系界面やガラス-ITO 膜-溶液から成る三相系界面に対して、光の吸収により発生する熱の発生領域や伝導挙動の入射角依存性を考慮することにより両者の関係を明らかにした。さらに、ガラス-金薄膜-溶液から成る三相系

界面において、金の表面プラズモン-ポラリトンに由来する光音響信号が観測された。以上のことより全反射光音響分光法は固液界面や薄膜の光学的性質と熱的性質の両方を検討する有用な手段となることが示された。

文 献

- 1) 高村 勉: “分子レベルからみた界面の電気化学”, 化学総説 No. 7, 日本化学会編 (東京大学出版会 東京, 1975) p. 167; W. R. Heineman: Anal. Chem. 50, 390 A (1978); F. M. Mirabella Jr. and N. J. Harrick: “Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement” (Harrick Scientific Corp., New York, 1985).
- 2) N. J. Harrick: “Internal Reflection Spectroscopy” (Interscience, New York, 1967); W. N. Hansen: “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, Vol. 9, ed. by P. Delahay and C. W. Tobias (John Wiley & Sons, New York, 1977), p. 1.
- 3) 沢田嗣郎編: “光音響分光法とその応用—PAS”, 測定シリーズ 1, 日本分光学会 (学会出版センター, 東京, 1982); “Ultrasensitive Laser Spectroscopy”, ed. by D. S. Klinger (Academic Press, New York, 1983); W. Lahmann, H. J. Luduig and H. Welling: Anal. Chem. 49, 549 (1977); S. Oda, T. Sawada and H. Kamada: Anal. Chem. 50, 865 (1978).
- 4) T. Hinoue, Y. Shimahara and Y. Yokoyama: Chem. Lett. 1983, 225.
- 5) T. Hinoue, Y. Shimahara, H. Murata and Y. Yokoyama: Bunseki Kagaku 33, E 459 (1984).
- 6) T. Hinoue, M. Kawabe and Y. Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 3811 (1987).
- 7) T. Hinoue, H. Murata and Y. Yokoyama: Anal. Sci. 2, 401 (1986).
- 8) T. Hinoue, H. Murata, M. Kawabe and Y. Yokoyama: Anal. Sci. 2, 407 (1986).
- 9) W. N. Hansen: “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering”, Vol. 9, ed. by P. Delahay and C. W. Tobias (John Wiley & Sons, New York, 1977) p. 3.
- 10) 樋上照男, 川部雅章, 横山 友: 第 49 回分析化学討論会講演要旨集 1 A 11 (1988) p. 21.
- 11) 勝部能之, 勝部俊子: 応用物理 49, 2 (1980).
- 12) “セラミックスの工学特性データ集” (堀越研究所 (株), 東京, 1969) p. 430.
- 13) 板谷謹悟, 柴山乾夫, 外島 忍: DENKI KAGAKU 49, 400 (1981); 山本元種, 山名昌男: 応用物理 45, 787 (1976).
- 14) 樋上照男, 川部雅章, 横山 友: 分析化学会第 37 年会講演要旨集 2 E 10 (1988) p. 833.
- 15) “化学便覧基礎編 II”, 日本化学会編 (丸善, 東京, 1984) p. II-73.
- 16) 潮田資勝: 物性 15, 587 (1974); J. D. Pollard, G. W. Bradberry and J. R. Sambles: Solid State Commun. 63, 803 (1987).