

光音響分光法の発展

高 上 僚 一

医療学部 医療工学科 臨床工学コース
takaue@toua-u.ac.jp

はじめに

光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy: PAS)は光を使った比較的新しい計測法であり、半導体製造プロセスにおける欠陥の検出、不透明物質の吸収スペクトルの測定、固体内部のイメージング像の検出などに使われている。最近では医学への応用として、光音響効果を使って生体内部の画像情報を得るための研究がなされており、実用化にもう一步というところまで来ている。

著者は大学院修了後からPASの研究にかかわっており、自分の研究を振り返ってみながらPAS発展の過程を記してみたいと思う。この一文をとおして、若い学生諸君が知ることの楽しみ、研究の楽しさを感じていただけたらと思う。

著者は理学研究科物理学専攻の大学院修了後、九州工業大学工業化学科電気化学教室に勤務することになった。この教室の教授であり、私の恩師でもある元九州工業大学長の細川邦典先生から、「君の専門は物理学だから、電気化学にこだわることなく自由に研究テーマを選んでくれていい」というありがたい言葉をいただき、研究テーマを何にするか考えていた。あるとき雑誌の記事の中に、光を音に変えるというタイトルで、光音響分光法の紹介があった。研究者も少なくこれからの発展が見込めそうであるということを知り、詳しく文献調査をやることにした。その結果、固体に対するPASは始まったばかりで、投稿されている論文も少数であることが分かった。また、後ほど詳しく述べるが、PASで固体を測定するためには、固体を気体中に密閉しておく必要があり、試料をin situ (あるがままの状態) に測定することは不可能である。しかし、ある工夫をすれば、

真空中でも液体中でも測定できるのではないかと、このアイデアを思いついたこともあり、この研究を始めることにした。

光と物質の相互作用を利用する光分光法は物質の性質を解明する強力なツールであり、高エネルギーの γ 線を用いるメスバウアー分光法から低エネルギーの赤外線を用いる赤外分光法まで広範囲にわたっている。また、この分光法は光の透過量を測定する透過または吸収分光法と、物質の表面から反射する光を測定する反射法に大別することができる。それぞれの分光法は物質の持つ種々の性質を理解するため古くから用いられてきたが、いくつかの共通した欠点を持つ。例えば、光吸収スペクトルは資料の表面の形状により大きな影響を受ける。すなわち、入射光の散乱、反射などが大きな影響をおよぼすだけでなく、光学的に不透明な試料の測定は困難である。また、反射分光法は試料の表面を平滑にする必要があるため、測定対象となる試料には制限がある。そのため、固体を自然状態のまま測定でき、広範囲に利用できる新しい分光技術を確立する必要がある。この要求に応え得るものの一つとしてPASがある。

1. 光音響分光法

光音響効果は1880年にA. G. Bellらによって発見された。¹⁾密閉したセル内にある気体に一定周期で断続的に光を照射すると吸収されたエネルギーは気体分子の運動エネルギーに変換される。この結果セル内に圧力のゆらぎが生じ、これが音として検出されるものである。この光音響効果は気体については数多くの研究がなされ、気体の分光法としては確立されている。しかし、気体試料に

対する光音響分光法は他の分光法に比べてそれほど多くの利点はなく、光音響分光法の特徴が十分に生かされているとは言えない。

一方、固体試料についても同じ効果が見出されていたが、シグナル発生メカニズムが明らかでなく長い間忘れ去られていた。Bellの発見から約90年後の1976年にA. RosencwaigとA. Gershoにより初めて固体の光音響効果を説明できる理論（Rosencwaig-Gersho理論: RG理論）が発表された。²⁾

1-1 光音響法の原理

密閉したセル内に置かれた固体試料に光を照射した場合の模式図を図1に示す。試料により吸収

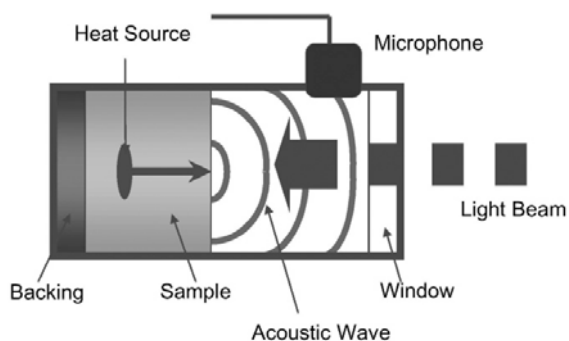


図1. 光音響シグナル発生メカニズム

された光は無放射緩和過程により熱に変換される。試料内部で発生した熱は試料表面まで伝わり、試料と接している気体に伝わる。熱せられた気体は膨張することになる。ここで、試料に照射する光を一定周期の断続光とすれば、試料と接している気体の一部が膨張-収縮を繰り返すことになり、セル内に入射光と同じ周期の音波が発生する。この音波をマイクロフォンで検出するのが光音響法によるガス-マイクロフォン法である。また、試料に圧電素子を取り付けておき、試料内部で発生する熱によるひずみ波を検出するのがダイレクトカップリング法である。著者が研究を始める時点では、ダイレクトカップリング法はシグナル発生メカニズムが完全には解明されていないため、得られた実験結果を説明できる基礎理論が確立されていなかった。そこで、ガス-マイクロフォン法による光音響法を研究テーマとすることにした。

1-2 光音響シグナルの検出

光音響法の研究を始めることにしたが、研究室には測定装置はなく、研究予算も少なかったため、

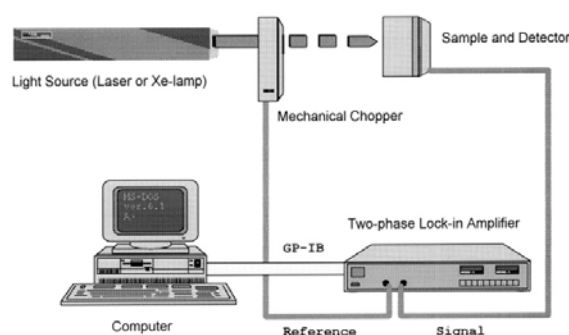


図2. 測定系のブロックダイアグラム

必要な装置をどうするかが一番の問題であった。基本的な測定系のブロックダイアグラムを図2に示しておく。どうしても必要なマイクロフォンは購入することができたが、光源、チョッパー、ロックインアンプは購入は無理であった。そこで、物理学教室で光関係の研究をしている研究室を回って、装置を貸していただけないかとお願いしたところ、共通講座の増永教授が古いロックインアンプとチョッパーを貸してくださった。光源は学生実験用のHe-Neレーザを拝借することで何とか装置はそろった。セルは自分で設計し、工作室で作ってもらった。後に分かったことであるが、この時期に日本でPASの研究をしていたのは著者も含めて3グループぐらいであった。このような状況であったので、セルの設計のノウハウもわからず、何度も設計しなおすことになった。

こうして、実験装置が完成し、いざ測定を開始してみると、多くの問題が持ち上がった。最も大きな問題は音響ノイズであった。空气中を伝わる音波はもとより、建物の床を伝わる振動なども検出してしまいシグナルが測定できなかった。まず必要なことは、これらを除くことであった。そのため密閉された部屋でかつ重量のある床を探して学内を回ったがこの問題を解決できなかった。最終手段として、夜中に実験することにして午前1時ごろから実験を開始して午前5時ごろ測定が終わるとい生活が続け、何とかシグナルを検出することに成功した。シグナルを検出できた時の喜びは今でも覚えている。その後、PASに関する最

初の論文を書くまでに半年以上夜と朝の入れ替わった生活をしたが、今では楽しい思い出である。その後は研究費も獲得できるようになり、除振台を購入する事ができ、普通の生活に戻れた。

次に、最初に考えていたアイデアを実現するための実験を計画した。

1-3 背面検出光音響分光法

光音響法は以下のような特徴を持っている。

- (i) 音響シグナル強度は入射光強度に比例するため、入射光強度を強くすればするだけ音響シグナル強度は強くなる。
- (ii) 光透過スペクトルでは測定できない不透明試料の吸収スペクトルを測定できる。
- (iii) 光散乱の影響を受けないので、測定する試料の形状に制限がなく、粉末、アモルファス、ゾル、ゲル、サスペンションなどの吸収スペクトルを測定できる。
- (iv) 入射断続光の変調周波数を変えることにより、試料表面から任意の深さの情報を選択的に得ることができる。
- (v) 固体の緩和機構を直接測定できる。

以上のように、光音響分光法は従来の分光法になかった多くの利点を持っている。しかしながら、この分光法には大きな制限がある。それは、光音響分光法では測定する試料を気体とマイクロフォンを含むセル中に密閉しなければならないことである。この制約のため、音響シグナルを光の照射面側から測定する光音響法では、真空中の測定や、溶液中に存在する固体試料をその雰囲気中で測定することは不可能である。多くの研究分野で固体がそれが存在する雰囲気中で *in situ* に測定する方法の開発が強く望まれていた。そこで著者は固体試料の背面から、すなわち光の照射面とは反対側から音響シグナルを測定すれば、光の照射面はどのような環境でも測定可能であると考え、この方法（背面検出光音響分光法と名付けた）の可能性を検討することとした。

まず、この方法の理論的解析を行うため、RG理論を改良した理論を使って、シグナルのシミュレーションを行った。まだパソコンがない時代であったため、大学の大型計算機を使って計算を行っていたが、計算機の使用時間が限られていたた

め、非常に苦勞をした。今はPCがいつでも使える便利な時代になったと思う。このシミュレーションの結果、当時、ダイレクトカップリング法による半導体のスペクトルに説明できない現象があったが背面検出法でも同じようなスペクトルになると予想できるデータを得た。したがって、この問題は光の照射面とは反対側で測定している（ダイレクトカップリング法も同じである）ことによる現象であると考え、後に背面検出法で半導体のスペクトルを測定し、ダイレクトカップリング法で測定したスペクトルと一致することを報告した。³⁾

その後、実際に背面検出法により、種々の雰囲気中でスペクトルを測定し報告した。このように研究が軌道に乗り、研究費も獲得できるようになると、同じことの繰り返しになる実験に退屈してきた。その頃PCが何とか手に届く価格になったこともあり、繰り返しの仕事はPCにやらせ、人間は考える仕事をやるべきだと思い、PCを用いた測定の自動化を行うことにした。同僚に教えてもらいながらAD変換器を製作したり、パルスメータの制御を勉強し、試料をセットすれば自動的にPC上にデータが保存される測定系を製作した。著者が現在、情報系の科目も担当できているのは、この時コンピュータプログラムやAD変換を勉強した事によるものである。

測定の自動化と並行して光音響法の他分野への応用として物質内部の欠陥の検出の可能性を検討することにした。光音響法では物質内部を熱が伝わり表面に達するわけであるから、この道筋に熱的欠陥があればシグナルに影響を及ぼすことになる。したがって、通常的光音響法より背面検出光音響法のほうが有利であると考えられた。この研究の過程で、深さ方向の情報を選択的に検出できる相関光音響法を背面検出法に適用した背面検出相関光音響分光法を提案した。⁴⁾ この方法は入射光をランダムに変調し、シグナルとの相互相関係数を求めることにより、遅れ時間から深さ方向の情報を選択的に取り出す方法である。相互相関を計算するときに8ビットのPCでは一晩かかっていたが、後に16ビットのPCで計算したら5分ぐらいで終わり、PCの発達に驚いたことを覚えている。

2. 光熱分光法

光音響法においては試料表面の熱を検出するいくつかの測定法が提案され研究されてきた (図3)。

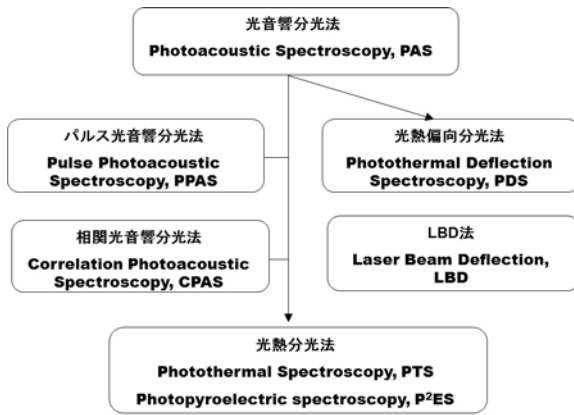


図3. 光音響シグナルの種々の検出法

この図の中で、著者が研究に使った方法についてのみ述べることにする。光音響分光法ではエネルギーの変換は光→熱→音と2段階にわたって行われる。当然のことながらエネルギー変換の過程においてエネルギーのロスが生じる。強いシグナルを得るためにはエネルギー変換の過程を1つでも減らすことが必要であるという考えから、近年では光熱分光法 (Photopyroelectric Spectroscopy; PPES) が主流になっている。これは試料表面に達した熱波を直接検出する方法である。検出器としては焦電センサであるポリフッ化ビニリデン膜が使われている。著者がPPES法の研究を始めた頃、カナダのトロント大学のMandelis教授の研究室に留学する機会を与えられた。二人とも光音響法については長い期間研究しているので、少し違った分野の研究をしようかと話し合い、Mandelis教授のアイデアで光の偏向を検出して拡散現象の研究が可能であるかどうかという問題について理論的、実験的検討することにした。この方法 (Laser Beam Deflection; LBD) については後述する。トロント大でのもう一つの成果はMandelis教授が特許を取得していた光熱分光法用セルの製作、使用を許可してくれたことであった。このセルを使ってMandelis教授は熱波トモグラフィーの研究を行っていた。熱波トモグラフィーは光熱分光法を使いレーザービームをトモグラフィックスキャンすることにより、固体内部の断層像を得る方法である。

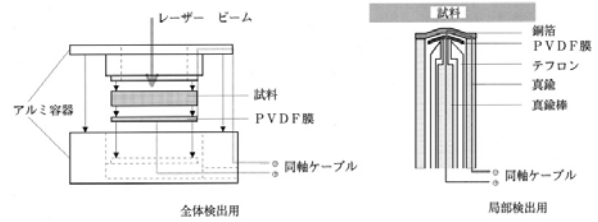


図4. 光熱分光法のシグナル検出用セル

帰国した後、断層像の分解能を上げるために検出器を小型化し、検出器も試料表面を移動可能にする研究を始めた。試行錯誤の後、図4に示す検出器を開発した。⁵⁾ 図4の左がMandelis教授の特許のセルであり、右が著者が開発したセルで先端は直径0.5mmである。この検出器を使って検出した中心に直径0.1mmの穴を持つ試料の断層像を図5に示す。中央に穴が存在していることがわかる。

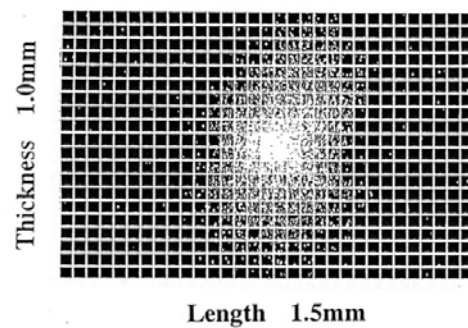


図5. 熱波断層像

3. LBD法

トロントで液体の拡散状態を研究するための新しい方法としてLBD (Laser Beam Deflection) 法

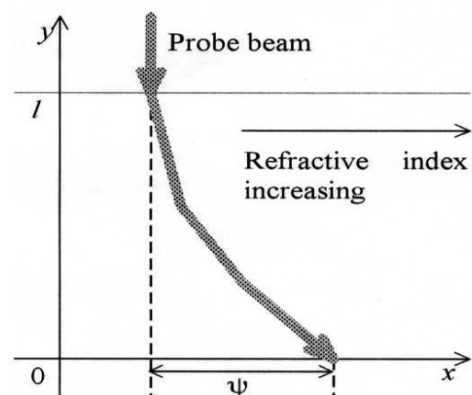


図6. LBD法の原理図

について検討⁶⁾したことは前に述べた。光の屈折率は濃度勾配の関数であるから、濃度勾配のある領域を通過した光は偏向する(図6)。この偏光分をポジションセンサで検出することにより濃度勾配を測定する。これは光音響効果を使った光偏向分光法と同じ原理である。帰国してもLBD法の研究もつづけることにした。最初に述べたように、著者は電気化学の研究室に所属していたので、少しは研究室の研究に近い分野の研究もおこなおうと思ったからである。そこで、溶液中で金属の電析が起こっているときの電極付近の濃度勾配を画像化するための研究を始め、現在も研究を続けて

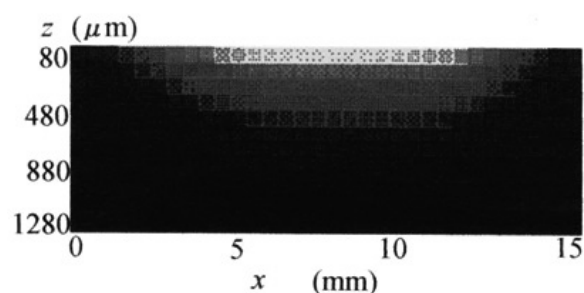


図7. 銅電極付近の銅イオンの濃度分布

いる。詳細は省略するが、現在までに得られた溶液中での濃度分布を図7に示す。この図は電析が生じているときの電極付近(電極は図の上辺にある)の濃度分布であり、色の薄いところが銅イオン濃度の低い部分である。電極付近では銅が電極に析出しているため銅イオン濃度が低くなっているのがわかる。

おわりに

ここまで著者の光音響分光法の研究の一部を時間を追って、その時の思いなどを交えながら述べてきた。最初にも述べたが、現在光音響分光法は光音響イメージングとして医学への応用がさかんに検討されている。最近ではラットの脳の血流の画像化⁷⁾、人間の皮膚内部の火傷状態の画像化⁸⁾などが報告されている。光計測は固体物質の性質を研究するための強力なツールであるが、生体の計測にはほとんど使われていない。これは光は皮膚でほとんどが吸収されてしまい内部に届かないことが大きな理由である。光音響法は吸収された

光を熱として検出する方法であるから、ここまですべてきたように光の届かない領域の情報をもたらしてくれる。このことから、将来生体計測の強力なツールとなることが期待されている。

著者は光音響分光法に関する一連の研究をゼロからスタートした。数々の困難にぶつかったが、そのたびに多くのことを学ぶとともに新しいことを知る喜びも味わった。若い学生諸君も研究にチャレンジして、学ぶこと、知ることの楽しさを感じてもらえたらと思う。

参考文献

- 1) A.G. Bell, Am. J. Sci., 20, 305(1880).
- 2) A.Rosencwaig and A.Gersho, J.Appl.Phys., 47, 64(1976).
- 3) R.Takaue, M.Matsunaga and K.Hosokawa, J.Appl.Phys. 56,1543(1984).
- 4) R.Takaue, M.Matsunaga and K.Hosokawa, J.Appl.Phys., 59, 3975(1986).
- 5) R.Takaue, K.Hiata, S. Koga, M. Matsunaga and K.Hosokawa, Jpn. J.Appl.Phys.,33, 3265(1994)
- 6) A.Mandelis, R. Takaue, Z. Chen, J.Szurmak and D. Baines, Anal. Sciences,8,131(1992)
- 7) H. F. Zhang, K. Maslov, G. Stoica and L. Wang, Nat. Biotechnol. 24, 848(2006).
- 8) K.Aizawa, S.Sato,D.Saito and K. Ohara, J. Appl.Phys. 48 062302(2009).

