

● 光音響分光法を用いた光触媒反応の「その場」分析

公募 B 班 村上 直也

著者は本年度より公募 B 班に採択頂き、“光音響分光法を用いた半導体光電極の「真の」量子効率測定システムの開発”という課題のもと、光触媒反応の「その場」分析システムの構築を行っている。この方法の特徴は、不透明の半導体光電極であっても（“見かけの”でない）量子効率を求めることができる点にある。光音響分光法 (photoacoustic spectroscopy, PAS) という分光法になじみのない方も多くいらっしゃるかと思います、この機会に、PAS はどのようなものか？や、これを利用した研究例について紹介させて頂きたい。

PAS は、1880 年に電話の発明で有名な A. G. Bell によって発見された光音響効果を利用した分光法であり、光熱変換分光法の一つとして位置付けられる。その中でも、PAS は、光吸収によって生じた熱を、熱膨張によって生じた圧力変化（音波）として検出する点を特徴としている。光吸収によって生じた励起種が、他の反応によって消費されなければ、光吸収に相当する熱が放出されるため、光吸収を見積もることが可能である。このように、PAS は他の分光法とは大きく異なり、透過・反射分光のような試料に当たった後の光でなく、発生した音波を計測することによって評価を行う手法であり、そのため、不透明な試料であっても、そのままの状態での測定することが可能である。PAS は、深さ分析が可能であったり、その信号に熱的特性が反映されたりするなど、従来の分光法にない特徴を有しており、光吸収分光法以外にも、多くの用途に利用されており、医療用途の生体イメージング（光音響イメージング）は、現在最も活発に研究・開発が行われている分野である。

PAS が発見された当初は、気体の分光法としての研究がほとんどであったが、1976 年に、A. Rosencwaig と A. Gersho によって、固体の光音響効果の理論が確立され²⁾、その後幅広く利用されるようになった。特に 1970~1980 年代は、半導体光電極³⁾、光触媒粉末⁴⁾、天然光合成⁵⁾などの「その場」分析システムとしての報告があり、新たな分析法としての提案がなされている。この当時は、PAS しかできない数々の分析手法が新たに提案され、活発に研究が行われていたが、その後、他の分析手法の台頭などの理由により、PAS に関する研究は下火になる。

著者が PAS に関する研究に着手し始めたのは、2004 年ごろ北大・触媒センター（現、触媒研究所）の大谷文章先生の研究室に博士課程の学生として在籍していた時である（このとき、C 班班長の阿部竜先生には大変お世話になりました！）。このとき、分析セ

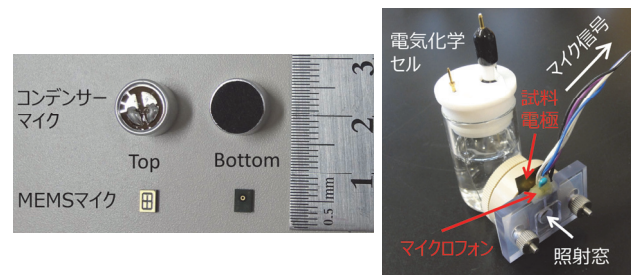


図 1 使用しているマイクと分析セルの一例

ルの中で光触媒反応を行うとどうなるだろう？反応によって消費された励起種に比例して、音は小さくなるだろうか？と思い、実際にやってみたが十分な感度が得られず、当時は PAS を用いた反応効率の測定は実現不可能であった。

この事態を大きく急変させたのは、MEMS 技術の進展である。MEMS とは、Micro Electro Mechanical Systems（微小な電気機械システム）の略称で、半導体の基板の上に、機械要素部品のセンサ・アクチュエータ・電子回路などをひとまとめにしたデバイスである。この技術により、ひと昔前のコンデンサーマイクに比べると、小型化（米粒サイズ）・高感度化・デジタル対応（雑音に強い）されている。そのため、従来必要であった高価な電子計測器も不要であり、他の分析系に容易に組み込むことができるため、非常に安価でコンパクトな測定システムとすることができる。

このような近年の MEMS 技術の進展は、著者のアイデアでも努力の成果でもなく、「たなぼた」ではあるが、この MEMS マイクの技術を組み込み PAS の分析系を進展させた結果、本課題で提案する光触媒電極の量子効率をようやく測定できるようになった。現在、本内容で紹介した以外の PAS を用いた分析も推進中であり、今後、これらを通じて光合成技術の進展と機構解明に貢献していきたいと考えている。

- 1) A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, **1880**, 20, 305.
- 2) A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, 64.
- 3) 例えば、A. Fujishima, H. Masuda, K. Honda, *Chem. Lett.*, **1979**, 1063.; S. Yoshihara, A. Fujishima, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 759.
- 4) 例えば、R.C. Gray, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 1262.
- 5) 例えば、G. Bults, B.A. Horwitz, S. Malkin, D. Cahen, *Biochim. Biophys. Acta*, **1982**, 679, 452.