

## KRS-5の光熱偏向効果による赤外分光吸収計測法の開発

### Development of Infrared Absorption Measurement Method Using the Photothermal Deflection Effect of Thallium Bromide Iodide (KRS-5)

湊 秀幸 西本 昭男 石堂 能成

H. MINATO

A. NISHIMOTO

Y. ISHIDO

Infrared absorption measurement technique based on the photothermal deflection effect of thallium bromide iodide(KRS-5) is developed. The optical system for infrared absorption measurement by this technique consists of a crystal block of thallium bromide iodide (KRS-5), an XY axis translation stage, an off-axis parabolic reflector, a He-Ne laser, and a position sensitive detector. To estimate the sensitivity of the system, its typical frequency characteristics and the thermal diffusion length of a block of KRS-5 were measured. Based on this result, we analyzed frequency characteristics of the measuring system on a carbon black sample, and estimated the detection limit of absorption that is characteristic for some irradiance levels at the sample surface. Also, infrared absorption spectrum measurement of several samples using the step scan FT-IR spectrometer is carried out for the evaluation of infrared absorption measurement by this technique. The result of these absorption spectrum measurement agreed well with the result of the transmittance measurement of the sample. In conclusion, the measurement technique developed by us seems to be very useful for the absorption measurement in the infrared region.

#### § 1 はじめに

物質が光放射を吸収すると、その大部分が熱的エネルギーに変換されることはよく知られている。この放射の吸収と熱の発生は、レーザービーム光の熱的偏向に基づく分光吸収測定方法の物理的根拠となっている。この熱的偏向効果（あるいは mirage 効果）は、最初、A.C. Boccara<sup>1)</sup>らによって検討され、この効果が感度の良い分光吸収測定の基礎となることを示した。そして、いわゆる光熱偏向効果による分光吸収測定方法の三次元モデルによる理論的取扱と実験が、W.J. Jackson<sup>2)</sup>らによって報告されている。この光熱偏向効果による分光吸収測定は、光放射の吸収に

よって試料の発生する熱により、試料近傍の媒質に屈折率変化を生じ、そこを通過するプローブレーザービーム光（プローブ光）が偏向されることを利用している。この方法は、入射光強度を増加することによって S/N 比を改善できることから、物質の光透過率などから吸収を求める方法より高感度の測定法と考えられている。

従来より、上述のような光熱偏向効果による吸収測定では、試料周辺媒質として、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) などの液体がよく用いられている。これは、液体の光学的屈折率の温度係数が比較的大きいことから、試料の発生する熱によってプローブ光が大きく偏向し、より高感度の測定が行えるためである。試料周

辺媒質として液体を用いる測定は、主に可視域において行われていたが、その後、種々の物質の分子構造に関わる吸収スペクトルの高感度測定などのため、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光器を用いることによる測定も試みられている<sup>3-5)</sup>。しかし、 $\text{CCl}_4$ のような液体を用いる場合には、1) 試料への媒質の化学的作用、2) 赤外域での媒質自身の複雑な吸収特性の存在、3) 媒質用容器の必要性などの問題があり、赤外域での非破壊吸収測定はやや困難と考えられる。そこで、我々は、上記のような問題を含む液体の媒質を固体材料に置き換えることを提案し、赤外域で使用可能な種々の固体材料の熱的物性常数、光透過波長域等の比較により、その可能性を検討した。

本報では、筆者らの開発した臭化ヨウ化タリウム (KRS-5) の結晶の光熱偏向効果に基づく赤外吸収計測手法について紹介するとともに、この手法を実現するための測定装置の構成、基本特性の解析結果<sup>6)</sup>、並びにステップ走査 FT-IR 分光器を用いることによる、バルク試料の赤外吸収スペクトルの実測結果等について報告する。

## § 2 測定原理

臭化ヨウ化タリウム (KRS-5) の結晶の光熱偏向効果による赤外分光吸収測定方法の原理を述べる。Fig.1 は、測定の原理図であり、プローブ光が全面研磨を行った KRS-5 のブロック中を通り、試料面に垂直な方向からの入射光 (図の下方向より) の吸収に

よって試料の発生する熱に伴い、プローブ光が偏向する様子を一次元的に示したものである。試料は、入射光を吸収すると、発熱し、試料に接する媒質中 (KRS-5) に温度勾配を生ずる。媒質の光学的屈折率は温度の関数であり、媒質中には屈折率分布が生じ、ここを通過するプローブ光が偏向する。このプローブ光の偏向角度の大きさは、光位置検出器によって検出され、この光位置検出器の光熱偏向信号が試料の光吸収量に比例するとき、吸収の大きさや、スペクトルを与えることとなる。プローブ光の偏向角度の大きさは媒質の温度係数によって異なるため、より高感度の測定には、屈折率の温度変化の大きい媒質を選択する必要がある。Table 1 は、従来より用いられている液体の媒質と、上記のような

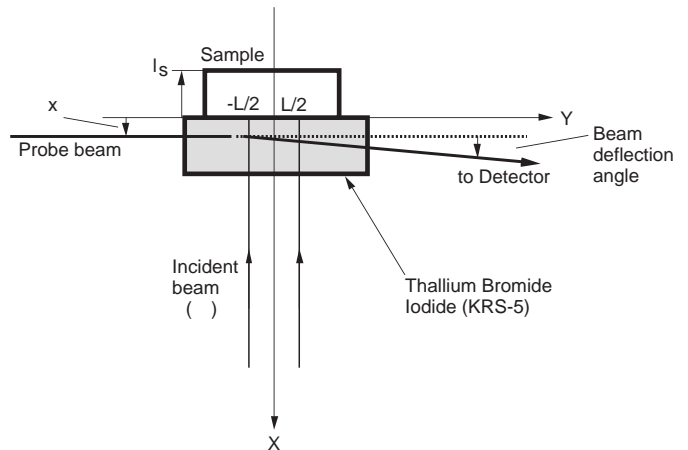


Fig.1 Optical layout for photothermal deflection infrared spectroscopy using thallium bromide iodide (KRS-5) as the probe material.

Table 1 A comparison of physical constants between KRS-5 and the liquid medium used before.

	Density [ g / cm <sup>3</sup> ]	Specific heat [ J / g · K ]	Thermal conductivity [ W / cm · K ]	Thermal diffusivity [ cm <sup>2</sup> / s ]	Temperature coefficient of index of refraction [ / K ]
Air	$1.205 \times 10^{-3}$	1.01	$2.56 \times 10^{-4}$	$2.10 \times 10^{-1}$	$< 10^{-6}$
Carbon tetrachloride	1.59	0.87	$1.04 \times 10^{-3}$	$7.50 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
Pure water	.998	4.18	$5.93 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5}$
KRS-5	7.37	0.201*	$5.44 \times 10^{-3}$	$3.67 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-4}$

\* This is shown by a value of KRS-6.

適用の KRS-5 の熱的及び光学的物理常数の比較を示す。なお、KRS-5 の光学的屈折率における温度係数の波長特性は、W.S.Rodney<sup>7)</sup>らによって詳細に明らかにされている。Table 1 から分かるように、KRS-5 の光学的屈折率の温度係数は、純水の 5 倍、CCl<sub>4</sub> の約 1/2 であり、入射光の変調周波数 10Hz における熱拡散長は、CCl<sub>4</sub> の約 2.2 倍（後節の Table 2 参照）と推定される。さらに、KRS-5 は、やや軟質で毒性があり取扱に注意を要するが、赤外域用光学材料によくある潮解性が比較的少なく、0.5 μm ~ 40 μm の広い透過波長域<sup>8)</sup>を有するものである。

さて、Fig. 1 に示すようなプローブ光の偏向角度に対応する光熱偏向信号の一次元的モデルによる解析が、A. Mandelis<sup>9)</sup>によって行われている。この解析は、Rosencwaig と Gersho<sup>10)</sup>による固体試料の光音響分光法の理論的取扱を基本とするものであり、特に、試料が熱的に厚い場合を解析している。ここでは、これらの解析結果を参考にし、KRS-5 の媒質に接する熱的に厚い試料の光吸収の結果生成するプローブ光の偏向角度による光熱偏向信号は、次のように与えられる。

今、Fig. 1 において、吸収係数  $(\text{cm}^{-1})$ 、厚さ  $l_s$ 、熱拡散係数  $a_s$ 、熱拡散長  $\mu_s$  の試料が波長  $\lambda$  の入射光で照射（幅  $L$ ）され、この入射光強度  $I_0$  ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) は角周波数  $\omega$  で正弦波状に変調されているとする。そして、試料が熱的に厚く ( $\mu_s \ll l_s$ )、光学的に不透明 ( $1/\alpha \gg l_s$ ) の場合、試料表面から距離  $x$  におけるプローブ光の偏向角度の振幅  $|\theta|$  は、プローブ光が透過する媒質 (KRS-5) の熱拡散係数を  $a_f$ 、熱拡散長を  $\mu_f$  とすると、次式のように表わされる。

$$|\theta(\alpha)| = \frac{1}{n_o} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \frac{L I_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_f}{a_f k_f + a_s k_s} \left\{ \frac{(1/2(\alpha \mu_s)^2 - (\alpha \mu_s) + 1)}{(\alpha \mu_s)^2 + 4/(\alpha \mu_s)^2} \right\}^{1/2} \cdot \exp(-a_f x) \quad (1)$$

ここで、 $T$  及び  $n$  は媒質の温度と光学的屈折率であり、 $n_o$  は、一様な温度での媒質の屈折率、 $k_s$ 、 $k_f$  は、試料及び媒質の熱伝導率 [ $\text{W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$ ] である。また、媒質、あるいは試料の熱拡散係数  $a_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ )、熱拡散長  $\mu_i$  は、次式の関係で与えられている<sup>10)</sup>。

$$a_i = \left\{ \frac{\omega}{2(k_i / \rho_i c_i)} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$$\mu_i = \frac{1}{a_i} \quad (3)$$

ただし、 $\rho_i$ 、 $c_i$  は、媒質あるいは試料の密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、及び比熱 [ $\text{J}(\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$ ] である（ただし、添字 "i" は、"s" あるいは "f" に対応する）。

従って、熱的に厚く、光学的に不透明あるいは透明な試料の吸収係数と光熱偏向信号の関係は、(1) ~ (3) 式より推定することができる。また、比較的小さい吸収係数 ( $\mu_s < 1$ ) の場合、(1) 式は、 $\mu_s$  より高次の項を無視することができ、近似的に次式のように表される。

$$|\theta(\alpha)| \approx \frac{1}{n_o} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \frac{L I_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_f}{(a_f k_f + a_s k_s)} \cdot \alpha \mu_s \cdot \exp(-a_f x) \quad (4)$$

一方、光学的に不透明 ( $1/\alpha < l_s$ ) で、熱的に薄い ( $\mu_s \gg l_s$ ;  $\mu_s \gg 1$ ) 試料に対し、光熱偏向信号の振幅  $|\theta(\alpha \mu_s \gg 1)|$  は、次式のように表わされる。

$$|\theta(\alpha \mu_s \gg 1)| = \frac{1}{n_o} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \frac{L I_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_f}{(a_f k_f + a_w k_w)} \cdot \exp(-a_f x) \quad (5)$$

すなわち、この場合は、光学的性質を示す吸収係数が含まれていない。これは信号が飽和している領域で、信号強度は、入射光強度に比例するのみであり、完全吸収体に近い炭素（カーボンブラック）試料のような場合に対応する。

### § 3 装置の構成

KRS-5 の光熱偏向効果による吸収測定装置の光学系を Fig. 2 に示す。この光学系は、固体または液体試料の赤外吸収スペクトルを非破壊的に測定することを目的とし、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光器と組み合わせて使用できるように配慮されている。試料を設定する KRS-5 の結晶は、長さ 30mm、幅 5mm (プローブ光透過幅)、厚さ 7mm で、全面研磨を行った直方体のブロックを使用した。このブロックは、精密 XY 微動ステージ上に設置した。この微動ステージは、有効走査範囲 10 × 10mm であり、試料面の測定ポイントの精密な設定・制御を行うことができる。

Fig.3 は、Fig.2 における試料の照射光学系の断面図を示している。同図に示すように、試料への照射光は、上部 Y 軸微動ステージと下部の X 軸微動ステージの間に非軸パラボラ反射鏡を設置し、Y 軸微動ステージに設置した KRS-5 の結晶のブロックを経て下側から入射するようになっている。非軸パラボラ反射鏡は、FT-IR 分光器等からの平行放射束をおよそ 90° 方向に反射し、この放射束を試料面に小さく集光することを目的としている。この非軸パラボラ反射鏡は、ニッケル基盤の表面にブライトロジウムを電解蒸着した反射面であり、焦点距離約 66mm のものを使用した。

Fig.2 に示すように、KRS-5 のブロックを通過する

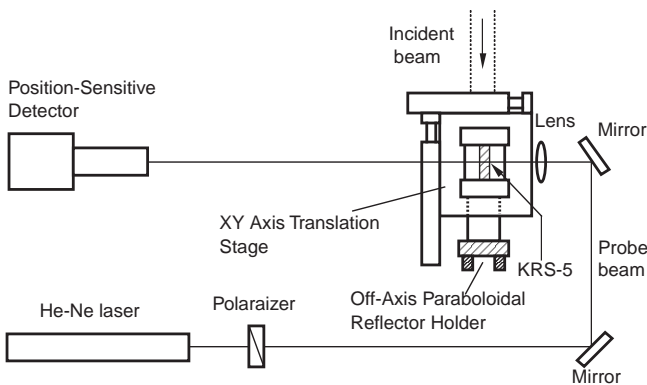


Fig.2 Optical diagram of a measuring system for absorption measurement using the photothermal deflection effect of thallium bromide iodide (KRS-5).

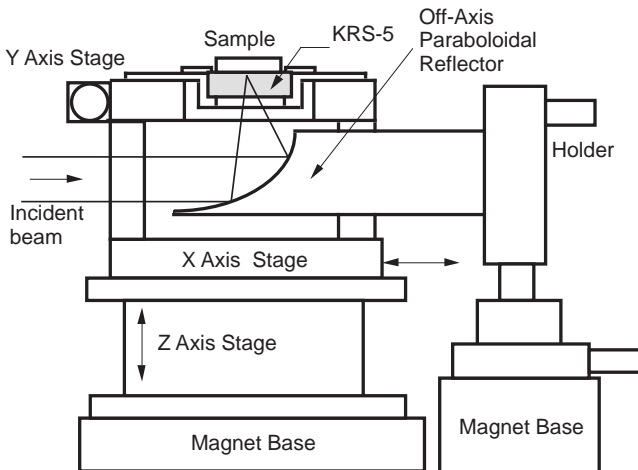


Fig.3 Cross-sectional view of the XY axis translation stage and off-axis parabolic reflector for focusing the beam on the sample in the system shown in Fig.2.

プローブ光は、5mW の He-Ne レーザ光源を使用し、その光強度は直線偏光子によって調整した。またプローブ光は、焦点距離 100mm の凸レンズを用いて KRS-5 の結晶のブロックの中心で最も小さいウエストビームとなるようにした。KRS-5 のブロックを通過後のプローブ光は、約 50cm 後方の光位置検出器（浜松ホトニクス C1454-04）に入射し、この光位置検出器には、He-Ne レーザ波長透過用ラインフィルタを取付け、光学系周辺からの散乱光等の混入を少なくした。また、この光位置検出器は、およそ 0.2 $\mu$ m の位置分解を有すると推定されている<sup>11)</sup>。

## § 4 基本特性の解析

### 4.1 信号の測定

KRS-5 の結晶のブロックにおける光熱偏向信号の実験データに基づく基本的特性を把握するため、Fig.2、Fig.3 の光学系における典型的な周波数特性、および KRS-5 の熱拡散長に関わるプローブ光と試料間の距離  $x$  との関係等の測定結果を述べる。

測定において、Fig.3 に示す試料部照射光学系には、波長 0.805  $\mu$ m、周波数可変モードで作動する半導体レーザからの断続放射を入射するようにした。この半導体レーザの出射光は、光ファイバを用いて Fig.3 の光学系に入射するようにした。この際、光ファイバからの出射光は、コリメータレンズによって平行光とした後、光ビームスプリタによって分割し、光ファイバ出力モニタ検出器および非軸パラボラ反射鏡 (Fig.3) の方へ入射するようにした。なお、光ファイバからの放射出力は、最大約 30mW であった。一方、Fig.2 における光位置検出器による光熱偏向信号は、位置信号検出回路を経て、半導体レーザの駆動周波数を参照信号とするロックイン増幅器によって検出し、その出力をデジタル電圧計によって測定するようにした。

Fig.4 は、半導体レーザによる照射光の変調駆動周波数 (矩形波)<sup>23)</sup>  $F$  と、KRS-5 の結晶のブロックにおける光熱偏向信号出力との関係の測定例を示す。この結果は、光熱偏向信号の対数値と  $F^{1/2}$  がほぼ直線的関係にあることを示しており、§ 2 の(2)及び(5)式の理論

注) ロックイン増幅器を用いる測定では、矩形波の周期関数における基本周波数成分 (フーリエ第 1 成分) のみが検出されることとなるため、矩形波の実験であっても 2 節の理論的關係は適用できると推察される。

的關係とよく対応していることが分かる。

次に、KRS-5の熱拡散係数及び熱拡散長の測定を行った。Fig.5 a), b)は、上記と同様に試料としてカーボンブラックを設定し、半導体レーザによる照射光の変調駆動周波数をそれぞれ 10Hz 及び 15Hz に固定した場合において、試料とプローブ光間の距離  $x$  (Fig.1 参照) と光熱偏向信号との関係を求めた測定例である。これらの測定において、試料とプローブ光間の距離は、最小目盛り  $1\mu\text{m}$  のダイヤルゲージを用い、Fig.3 に示すY軸微動ステージを設置している精密ラボジャッキを上下に微調整することにより

によって設定した。即ち、Fig.5 a), b)は、光熱偏向信号の対数值と、距離  $x$  の直線的関係を示しており、印は実測値である。

#### 4.2 信号の解析

次に、KRS-5の光熱偏向効果による赤外吸収測定方法の実現のため、KRS-5の熱拡散長 ( $\mu_f$ ) の実験結果と理論的計算結果との比較、並びに試料とプローブ光間の距離  $x$  と入射光の変調周波数との関係を明らかにする。さらに、入射光強度  $I_0$  をパラメータとして距離  $x$  と試料の吸収特性 ( $\mu_s$ ) の最小検出値の関係について述べる。

##### 4.2.1 熱拡散長

Fig.5 a), b)に示した測定例は、炭素試料における試料面とプローブ光間の距離  $x$  と光熱偏向信号の関係を示しているが、§2 節ですでに記述したように、この場合における光熱偏向信号は(5)式のように表され、これには媒質 (KRS-5) の熱拡散係数  $a_f$  が含まれている。Fig.5 a), b)の直線的関係の勾配がこれに相当する。従って、各変調周波数における KRS-5 の熱拡散係数  $a_f$  は、Fig.5 a), b)のような各測定値を用い、(5)式のような指数関数の最小自乗推定により得られる。この  $a_f$  を用いることにより、熱拡散長  $\mu_f$  は、(3)式の関係から求めることができる。

また、上述のような測定によって得られる熱拡散長  $\mu_f$  は、(2)式,(3)式に基づき、Table1 に示したような

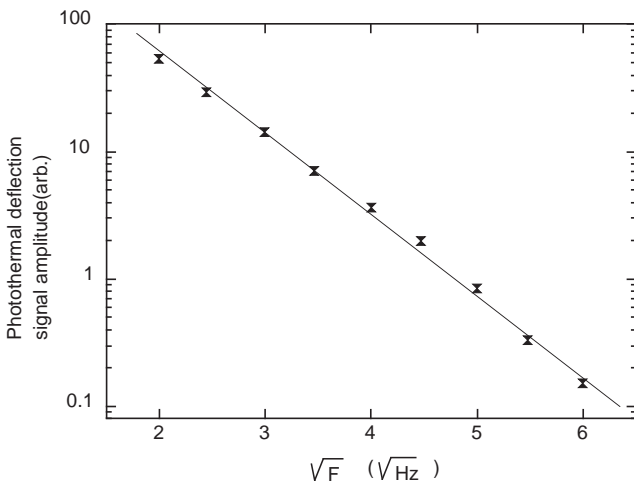


Fig.4 Dependence of the photothermal deflection signal intensity on the square root chopping frequency for carbon black.

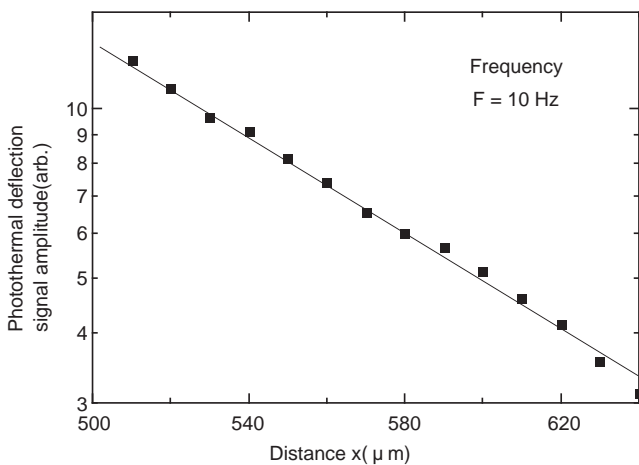


Fig.5 a) Dependence of the photothermal deflection signal amplitude (chopping frequency  $F=10\text{Hz}$ ) on the position of the probe beam. The experimental points (solid square) have been obtained with KRS-5, for carbon black.

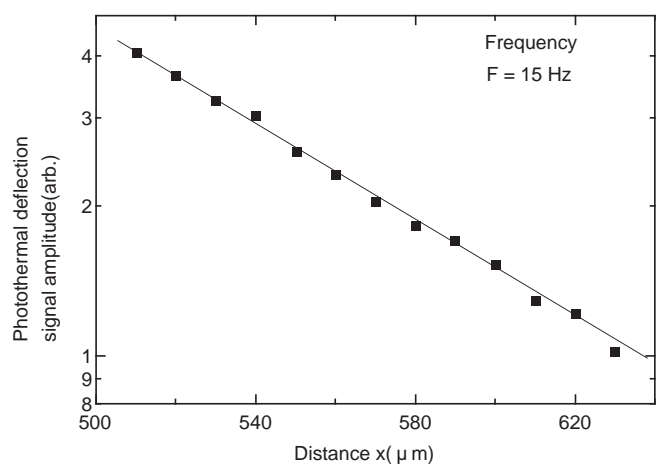


Fig.5 b) Dependence of the photothermal deflection signal amplitude (chopping frequency  $F=15\text{Hz}$ ) on the position of the probe beam. The experimental points (solid square) have been obtained with KRS-5, for carbon black.

Table 2 Comparison of the estimated thermal diffusion length  $\mu_f$  of KRS-5 obtained by measurement and calculation.

Frequency	5 (Hz)	10 (Hz)	15 (Hz)
Calculated value	152	108	88
Measured value	148	102	88

熱的物理常数を用いて理論的に推定することも可能である。

Table2 は、上記のような測定と計算による KRS-5 の熱拡散長  $\mu_f$  の推定結果を示している。すなわち、同表における比較結果は、よい一致を示しており、§2 の理論的關係と実験結果がよく対応していると考えられる。

4.2.2 周波数特性

Fig.4 に示した炭素試料における一つの周波数特性の測定例と §2 の(2)~(5)式の関係を用い、試料表面と KRS-5 中を通過するプローブ光間の距離  $x$  と入射光の変調周波数  $(F)^{1/2}$  との関係を解析した。この解析は次のように行った。まず、(2)式で示される熱拡散長と変調周波数  $\omega = 2\pi F$  の関係は、 $\mu_f = k_f / \sqrt{\omega \cdot C_f}$  と置き、次式のように表す。

(6)

$$\sqrt{\frac{2\pi}{2\beta_f}} = \frac{a_f}{\sqrt{F}}$$

ここで、 $\mu_f$  は KRS-5 の結晶の熱拡散率 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) に対応するが、入射光の変調周波数  $F=10\text{Hz}$  の場合、Table2 の熱拡散長  $\mu_f$  の測定結果と(3)式の関係から  $a_f=92.5$  となり、(6)式で表される  $(2 / \mu_f)^{1/2} = 29.2$  と推定された。

次に、炭素試料の場合に対応する(5)式の関係を表すように表し、

(7)

$$|\theta(\alpha\mu_s \gg 1)| = A \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{2\pi}{2\beta_f}} x \cdot \sqrt{F}\right)$$

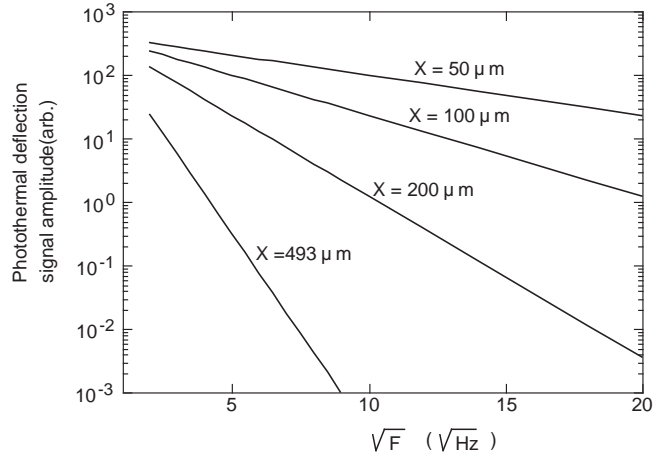


Fig.6 Frequency characteristics calculated for different distances  $x$  for the carbon black sample.

これに対応する Fig.4 の光熱偏向信号  $|\theta|$  と入射光の変調周波数  $(F)^{1/2}$  との関係について指数関数の最小自乗推定から 2 つの未知数、 $(2 / \mu_f)^{1/2} x$ 、及び定数  $A$  を求めた。その結果は、 $(2 / \mu_f)^{1/2} x = 1.442$ 、 $A = 420$  と推定された。すなわち、Fig.4 の測定結果は、試料とプローブ光間の距離  $x$  が、(6)式及び(7)式より、 $x=0.0486\text{cm}$  の場合における周波数特性であることが判明した。

Fig.6 は、試料とプローブ光間の距離  $x$  をパラメータとした光熱偏向信号  $|\theta|$  と入射光の変調周波数  $(F)^{1/2}$  との関係の推定結果を示す。この結果は、Fig.2,あるいは Fig.3 の光学系に対し、上記のような 2 つの量の推定値を(7)式に代入することによって求めたものである。同図から判るように、炭素試料における変調周波数特性は、 $x$  によって大きく変わり、 $x$  値が小さいほど周波数特性が向上することを示している。

4.2.3  $(\mu_s)$  の最小検出値の見積

Fig.2, Fig.3 の測定光学系において検出可能な吸収特性  $(\mu_s)$  の最小検出値の見積を以下のように行った。

まず、§3 で記述したように、Fig.2 の測定光学系における光位置検出器が KRS-5 上の試料の中心からおよそ  $50\text{cm}$  に設置され、そしてこの光位置検出器の位置分解が  $0.2 \mu\text{m}$  とすると、プローブ光の最小偏向角度  $|\theta|$  は、 $|\theta| = 4 \times 10^{-7}$  ラジアンと推定される。

次に、(4)式に基づくと、上記最小偏向角度  $|\theta|$  に対応する吸収特性  $(\mu_s)$  の最小検出値は、入射光

強度  $I_0$  をパラメータとして推定することができる。この際、測定試料は、水の場合を想定することとし、水および KRS-5 の熱的物理常数は、Table1 及び Table2 の推定結果を用いた。また、KRS-5 の屈折率は、波長  $0.805 \mu\text{m}$  における値として  $n_0 = 2.4877$  を使用した。

Fig.7 は、前述のような測定光学系において、変調周波数  $10\text{Hz}$  の入射光強度  $I_0$  ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) をパラメータとした吸収特性 ( $\mu_s$ ) の最小検出値の推定結果を示す。横軸は、試料とプローブ光間の距離  $x$ 、縦軸は、(4)式に基づいて算出した最小検出角度  $|\theta|$  に対応する吸収特性 ( $\mu_s$ ) の最小検出値を示す。この結果は、同図に見られるように、( $\mu_s$ ) の最小検出値が入射光強度に大きく依存するが、KRS-5 の光熱偏向効果による吸収測定がきわめて高感度で行えることを示唆している。

## § 5 各種試料の吸収スペクトル測定

KRS-5 の光熱偏向効果による各種試料の赤外吸収スペクトルの実験的な測定、及び透過率測定との比較を行い、測定手法の有用性について述べる。

測定において、試料への入射光は、FT-IR 分光器からの出射放射束を回転チョッパーを用いて変調し、Fig.2、あるいは Fig.3 に示す光学系へ入射するようにした。この際、FT-IR 分光器 (Bruker IFS-66V) にお

ける測定は、ステップ走査方式によって行うようにした。従って、光位置検出器における光熱偏向信号は、回転チョッパーによる変調信号 ( $5\text{Hz}$ ) を参照信号としてロックイン増幅器を用いて測定した。このステップ走査方式の採用の主な目的は、各試料の吸収スペクトルを波数 (波長) に対して一定の変調周波数による光熱偏向信号出力から得ること、及び低い変調周波数によって大きい光熱偏向信号出力 (Fig.4 参照) を得ることにある。一方、各波長における試料への入射光強度は、Fig.3 における試料の位置に表面を黒色ペイント (Cat-a-lac) でコーティングされた受光面 (直径  $5\text{mm}$ ) の焦電性検出器 (Molelectron P1-45cc) を設定して校正した。Fig.8 は、各試料の吸収スペクトル測定において、上記の焦電性検出器を用いて校正した入射光強度の測定例を示す。図に示すように、入射光強度は、波数  $1000 \sim 5000 \text{cm}^{-1}$  において  $1\text{mW}$  以上と推測され、各波数に対する入射光強度は、大気的气体分子等の吸収特性による複雑なスペクトル分布を示している。従って、以下における KRS-5 の光熱偏向効果による各試料の吸収スペクトルは、Fig.8 に示した入射光強度との比から求めるようにした。

Fig.9 a)、及び Fig.10 a) は、軟質のポリ塩化ビニール (厚さ  $0.2\text{mm}$ )、およびポリスチレン (厚さ  $0.8\text{mm}$ ) のバルク試料における赤外吸収スペクトルの測定例を示している (波数分解  $16\text{cm}^{-1}$ )。また、Fig.9 b)、及

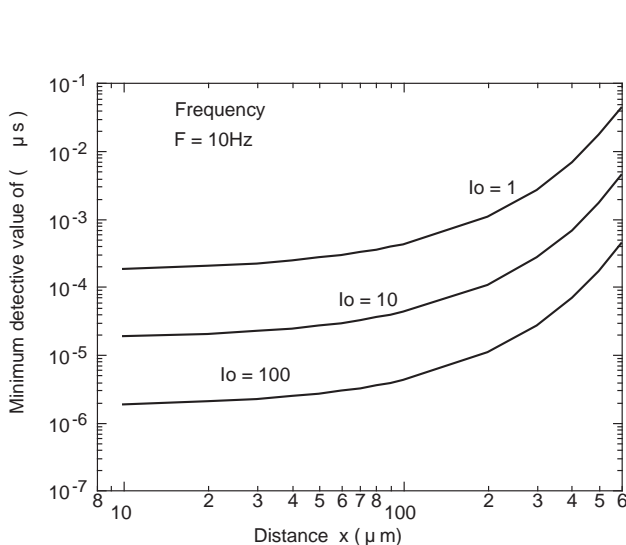


Fig.7 Relation between the irradiance of the sample surface and the detection limit of absorption characteristic ( $\mu_s$ ).

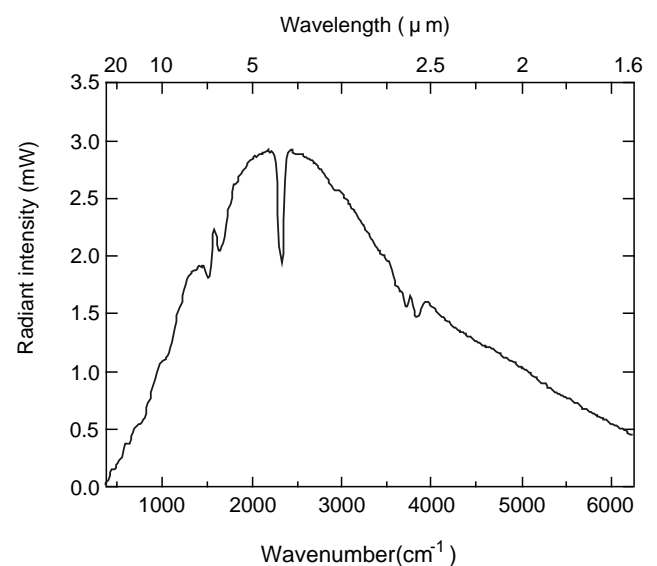


Fig.8 Spectral radiant intensity of the sample plane measured by the pyroelectric detector in the step scan FT-IR spectrometer.

びFig.10 b)は、それぞれ、同一試料に対する透過率測定の結果を示している。同図から分かるように、KRS-5の光熱偏向効果による吸収スペクトルの測定結果は、透過率測定によるスペクトルともよく対応するとともに、透過率測定の結果より微細なスペクトル変化が捉えられていることがうかがえる。また、Fig.11は、シリコングリスの赤外吸収スペクトルの測定例を示している。シリコングリスのような粘性の高いクリーム状で半透明な試料の透過率測定はやや困難であると考えられが、Fig.11の結果は、このような試料であっても、比較的容易に測定可能であることを示すものである。

すなわち、§ 4の実験結果と解析、並びに上記のような各種試料の吸収スペクトルの実測定例で示すように、KRS-5を用いた固体材料の光熱偏向効果による

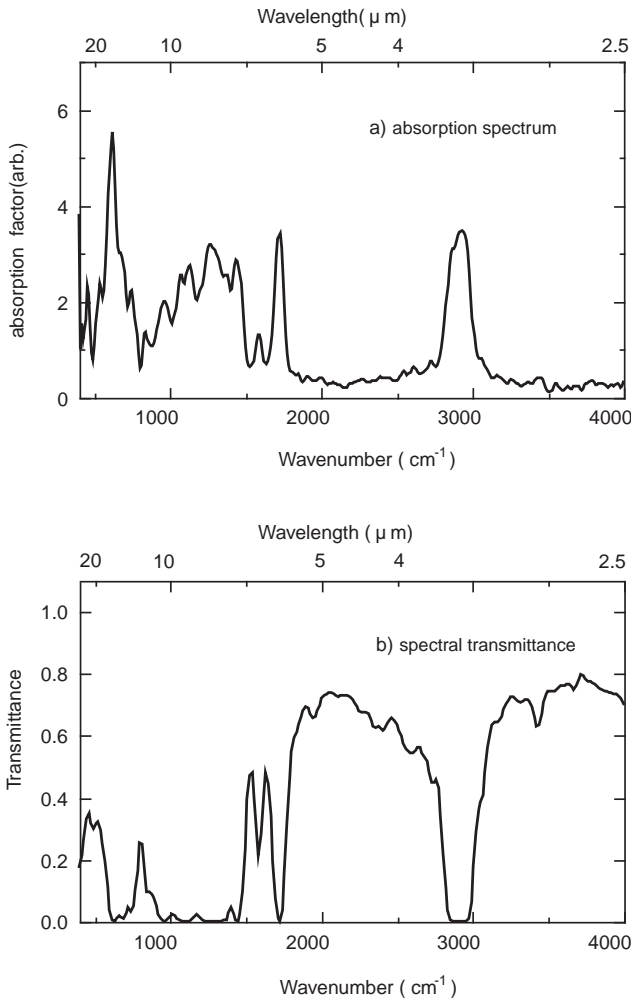


Fig.9 Absorption spectrum of vinyl chloride measured according to the photothermal deflection effect and the spectral transmittance.

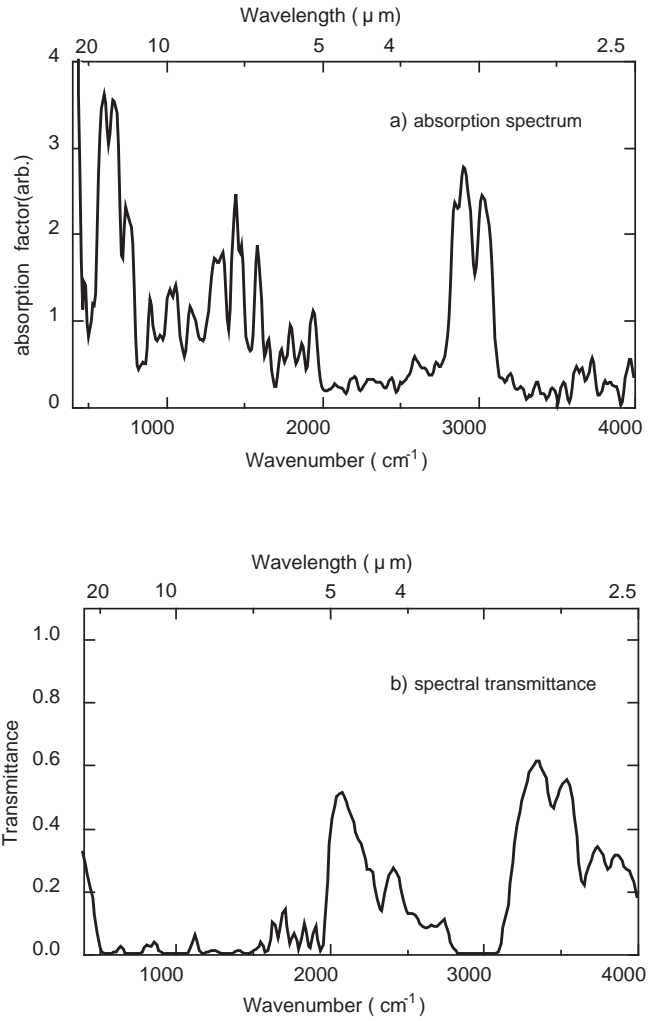


Fig.10 Absorption spectrum of polystyrene measured according to the photothermal deflection effect and the spectral transmittance.

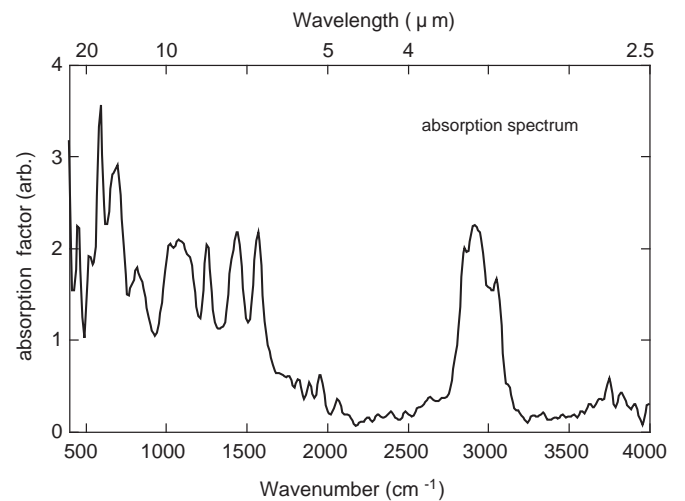


Fig.11 Absorption spectrum of the silicon grease measured according to the photothermal deflection effect.

赤外吸収測定手法の有用性は、きわめて高いと考えられる。

## § 6 結び

液体の光熱偏向効果による吸収測定法のような、特別な容器等を必要としない非破壊吸収測定を可能にするため、KRS-5を用いた固体材料の光熱偏向効果による赤外吸収測定手法を開発した。この手法を実現するための赤外吸収測定の光学系は、臭化ヨウ化タリウム（KRS-5）の結晶のブロック、XY移動ステージ、非軸パラボリック反射鏡、He-Neレーザ、光位置検出器等を用いて構成した。

測定システムにおける検出感度の見積のため、典型的な周波数特性、及び KRS-5 のブロックの熱拡散長が測定された。熱拡散長の測定精度は、KRS-5 の熱伝導率、密度、比熱などの物理常数を用いて理論的に計算した結果と比較することによって吟味された。これらの測定結果は理論的に算出した結果と  $\pm 4 \mu\text{m}$  以内で一致した。カーボンブラックの試料における測定システムの周波数特性を解析した結果、この周波数特性は、試料とプローブ光間の距離  $x$  によって大きく変わり、 $x$  値が小さいほど周波数特性が向上することが示された。試料表面の放射照度をパラメータにして吸収特性 ( $\mu_s$ ) の最小検出値が見積られた。この最小検出値は、入射光強度に大きく依存するが、高感度の吸収測定が可能であることを示唆した。

また、装置における吸収スペクトル測定の評価のため、ステップ走査方式の FT-IR 分光器を用いた各種試料の赤外吸収スペクトル測定を行った。結果として、この吸収スペクトルの測定結果は、試料の透過率特性の結果ともよく対応しており、KRS-5 の光熱偏向効果による赤外吸収測定手法の有用性は極めて高いと推察された。

## 謝 辞

本研究の推進に当り、電子技術総合研究所の遠藤基礎計測部長には多大なご指導とご援助をいただきました。ここに深く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) A.C. Boccara, D.Fournier, and J.Badoz : "Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect" , Appl. Phys. Lett., 36(1980)130-132.
- 2) W.B.Jackson, N.M. Amer, A.C.Boccara, and D.Fournier : "Photothermal deflection spectroscopy and detection", Appl. Opt., 20(1981)1333-1344.
- 3) M.J.D.Low, C.Morterra and A.G.Severdia : "An approach to the infrared study of materials by photothermal beam deflection spectroscopy", Material Chemistry and Physics,10(1984)519-528.
- 4) P.G.Varlashkin and M.J.D.Low : "FT-IR Photothermal Beam Deflection Spectroscopy of Solids Submerged in Liquids", Appl. Spectrosc.,40(1986)1170-1176.
- 5) M.J.Smith,C.J.Manning,R.A.Palmer,and J.L.Chao : "Step Scan Interferometry in the Mid-Infrared with Photothermal Detection", Appl.Spectrosc.,42(1988)546-555.
- 6) H.Minato,A.Nishimoto and Y.Ishido : "Infrared absorption measurement using the photothermal deflection effect of thallium bromide iodide (KRS-5) : Examination of basic characteristics", Review of Scientific Instruments, 69(1998) 3896-3901.
- 7) W.S.Rodney and I.H.Malitson : "Refraction and Dispersion of Thallium Bromide Iodide", J.Opt.Soc.Am., 46(1956)956-961.
- 8) 工藤恵榮 : "基礎物性図表", 共立出版(昭和47).
- 9) A.Mandelis : "Absolute optical absorption coefficient measurements using transverse photothermal deflection spectroscopy", J.Appl.Phys., 54(1983)3404-3409.
- 10) A.Rosencwaing and A. Gersho : "Theory of the photoacoustic effect with solids",J.Appl.Phys.,47(1976)64-69.
- 11) H.Minato,Y.Kakui,A.Nisimoto and M.Nanjo "Remote Refractive Index Meter for Salinity Sensor",IEEE Trans. Inst. Meas.,38 (1989)608-612.

( 1999.11.25受付 )

## 著者紹介



湊 秀 幸

Hideyuki MINATO

大阪ライフエレクトロニクス研究センター

赤外放射計測ラボ

E-mail:minato@etl.go.jp

熱的赤外光の分光計測システム基盤技術の研究，  
及び赤外応用計測技術等の研究に従事。

西 本 昭 男

Akio NISHIMOTO

大阪ライフエレクトロニクス研究センター

赤外放射計測ラボ

E-mail:nishimoto@etl.go.jp

熱的赤外光の分光計測システム基盤技術の研究，  
及び赤外応用計測技術等の研究に従事。

石 堂 能 成

Yoshinari ISHIDO

大阪ライフエレクトロニクス研究センター

赤外放射計測ラボ

E-mail:ishido@etl.go.jp

熱的赤外光の分光計測システム基盤技術の研究，  
及び赤外応用計測技術等の研究に従事。