

# 最近の光音響法・光熱変換法の応用と今後の展開

星 宮 務

## Recent Applications and Future Development of Photoacoustics and Photothermal Methods

Tsutomu HOSHIMIYA

This article reviews the recent applications and future trends of photoacoustic (PA) and photothermal methods. Theoretical consideration on the difference in photoacoustics and laser ultrasonics is described in detail. High-sensitive detection and ultramicro-analysis using PA method are described. Recent development of ultra-fast photoacoustics is described. Nondestructive evaluation using photoacoustic inverse problems and environmental applications are also described.

**Key words:** photoacoustic, photothermal, imaging, nondestructive evaluation, micro-analysis

物質と光との相互作用のひとつである光吸収により物質が温まる現象は、イソップ物語の「北風と太陽」や、アレキサンダー大王に「太陽の影にならないように」願った哲人の逸話としてもわれわれのよく知るところである。

19世紀に電話の発明者であるA. G. ベルが光音響効果を発見して以来<sup>1)</sup>、照射した光が物質に吸収され緩和過程によりそのエネルギーが熱に変換された部分を計測する「光音響法」(photoacoustics)は、高感度分光法<sup>2)</sup>として、また表面下構造を非破壊的に映像化できる手法<sup>3)</sup>などとして、レーザーの出現以来大きな発展を遂げている。一方、YAGレーザーなどのコヒーレントで強力なパルスレーザー光を物質に照射すると、「レーザー超音波」(laser ultrasonics)<sup>4)</sup>が発生することも知られており、短い時間領域での光音響計測が行われるにつれ、両者の概念のより明確な把握が必要になってきている。

この総合報告では、レーザー超音波発生との概念比較をもまじえながら、「光音響・熱現象」(photoacoustic and photothermal phenomena: PPP)と総称されている「(広義の)光音響法」のこれまでの発展をたどり、それらの理論的な側面、応用面の特徴などを考察するとともに、最近

の光音響法の応用とこれから期待される進展についても述べていきたい。なお、最初に、この分野の総合報告<sup>5-12)</sup>を参考文献として掲げておきたい。

### 1. 光音響・熱現象に関する基本的考察

光音響・熱現象は、i) 物質が光を吸収して電子的に励起される過程、ii) 電子的励起が熱にエネルギー変換・緩和される過程、iii) 熱から音や熱弾性変形などの「マクロな物理現象」に変換される過程、の3つに分けて考えることができる。

i) 物質が光を吸収して電子的に励起される過程：光の試料への入射量は反射率 $R$ の分だけ反射し、入射光量を $(1-R)$ 倍したものが試料内部へ入射する。試料が光を吸収する量は光の吸収係数 $\beta$ により特徴づけられる。粉体などの多孔質試料などの場合には、試料の表面積効果が光吸収に寄与することが考えられるので、注意が必要である。

ii) 電子的励起が熱にエネルギー変換・緩和される過程：電子的励起から格子振動へのエネルギー緩和は、通常、電子的に励起されたエネルギーが振電相互作用や電

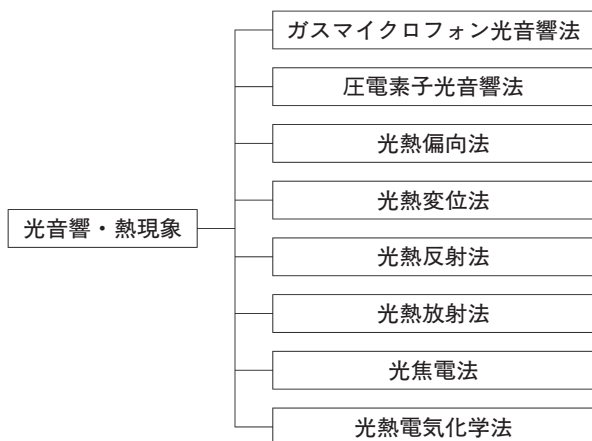


図1 光音響・熱現象の分類。

子=格子相互作用などの過程により、非発光的に分子振動や格子振動（フォノン）などの熱エネルギーに変換されるもので、通常の時間領域ではレート方程式などの解析による扱い<sup>7)</sup>で十分である。

一方、ピコ秒やフェムト秒領域では、電子的励起にかかわる電子温度と格子への緩和に関与する格子温度とは異なり、電子=格子相互作用を経て複素誘電率が変化し、光学反射率が変化する。Eelseyらは、金属薄膜を試料にした過渡反射 (transient reflectance: TR) 法の実験を行い、電子衝突の頻度を実験結果にフィッティングして電子=格子相互作用の結合パラメーターを求めている<sup>13)</sup>。

iii) 熱から音や熱弾性変形などに交換される過程：熱から弾性変形などの「マクロな物理量」への変化がこの過程で起こり、さまざまな「光音響・熱変換効果」をもたらす。

一般に、分子振動や固体中における格子振動の変位とエネルギーとの関係は、変位が大きくなるにつれて調和振動からずれて非対称的なポテンシャルに従い、それが物質の熱膨張の起源となっている。固体試料では、エネルギーが転換されて発生した熱は、結晶格子の変位と熱応力とを生じ、その結果マクロな量である試料の膨張を引き起こす。

Nowacki<sup>14)</sup>がその著書で示しているように、固体における熱と応力とは結合した形で出現する。Wetzelは、それと等価な変位に対する一次元微分方程式を、熱と応力の結合した式と連立させて永年方程式を解くことにより、“音響モード”と“熱モード”とを導出している<sup>4)</sup>。前者は波動の伝搬を表し、後者が熱拡散に対応している。

変調した連続波や弱いパルスレーザーで試料を励起する光音響法の場合には、“熱モード”に対応する光励起に追従した熱的な応答 (温度変化, 熱応力変化) が生じる。一方、短パルスレーザーで試料を強く励起する場合には、短時間

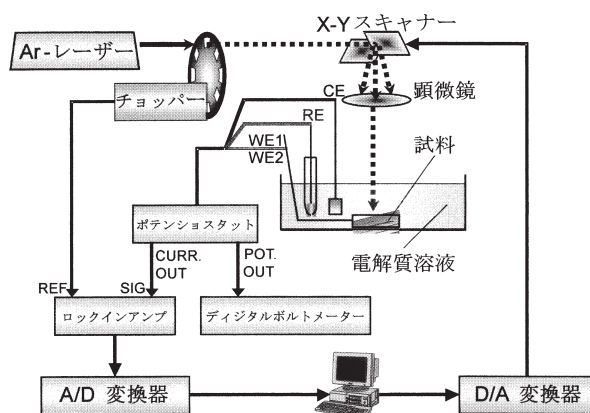


図2 光熱電気化学 (PE) 法の基本的構成。

加熱による急速な試料表面の膨張に駆動されて、固体試料の熱弾性波が熱的な応答よりも支配的となり、境界条件で許容される縦波と横波とが混合したさまざまな“音響モード”の超音波 (バルク波・表面波) が励起される。

## 2. 光音響・熱現象の分類

前章の iii) 項の過程により、さまざまなマクロな物理的变化が生じる。図1に、光音響・熱現象に起因する種々の検出法 (光音響法, 光熱偏向法, 光熱変位法, 光熱反射法, 光熱放射法, 光焦電法) を分類して記載した。個々の手法の文献や解説については標準的な教科書<sup>5,6)</sup>にゆだねる。

これらの手法は、レーザーなどによる試料の発熱を物理的变化として検出する方法であった。筆者らは、この熱発生を化学的变化として取り出す手法「光熱電気化学 (photoacoustic electrochemical: PE) 法」を提案した<sup>15,16)</sup>。その原理は、電解質溶液中にある導体試料の腐食部分のみの温度を変調光により上昇させ、それにより電極を通して流れる電気化学電流密度を変化させて信号を取り出すものである。本手法の基本的構成を図2に示す。

光熱電気化学信号を試料表面にわたって積分 (平均化) したものは励起光パワーに比例し、変調周波数に反比例する。また、平均化した信号強度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、直線にのり、アレニウスの速度式に従う。

アルミニウム合金板 (JIS2024) 表面に人工孔食を作製して不活性化したものと、活性化しているものの光学像を図3に示す。光熱電気化学法により、食塩水溶液中でこの孔食を映像化したものを図4 (a) に、参考のために光音響映像法で求めた振幅像を (b) に示す。活性化している孔食のみを選択的にとらえていることが示されている。この手法は、電解液中に浸した導体試料の電位を基準電極に対

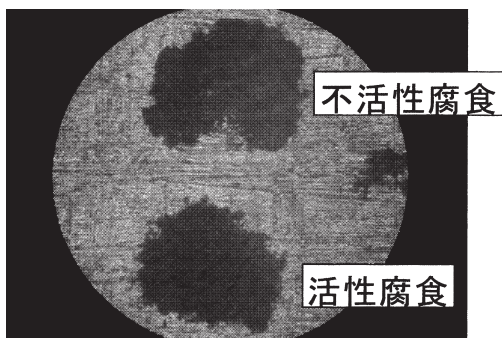


図3 ジュラルミン平板上に作製した人工孔食試料の光学写真。上段：不活性化したもの、下段：活性化しているもの。

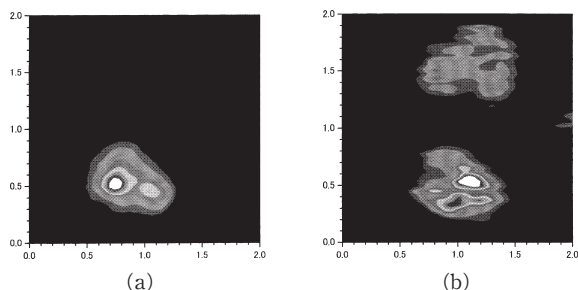


図4 (a) 熱電気化学法により孔食を映像化した振幅像、(b) 光音響法により試料を映像化した振幅像 (走査範囲はともに2 mm 四方)。

して制御することにより余分な腐食を防止し、電極の極性を反転することによって腐食部の修復も可能である点で、応用が期待される。

### 3. 光音響法の応用・新しい手法

#### 3.1 光音響顕微鏡・映像法

光音響顕微鏡は、周期的に変調されたレーザー光による固体試料の加熱により生じる光音響効果を顕微鏡レベルで実現したものであり、発生する信号を光照射する試料表面の1点ごとに音響センサーで検出して映像化する装置である。重要な概念として、「熱拡散長」(thermal diffusion length) が挙げられる。熱拡散長は、試料の熱伝導率、密度、比熱、変調周波数を  $K$ ,  $\rho$ ,  $c$ ,  $f$  とすると、

$$\mu_{th} = \sqrt{\frac{K}{\pi \rho c f}} \quad (1)$$

で与えられ、変調の1周期の間に熱が拡散する範囲を表している。変調周波数を変化させながら映像化を行うことにより、不可視試料内部の欠陥などの“深さ方向分析”が可能となる。

光音響顕微鏡に関しては、Thomas らがさまざまな映像化の方法論を展開<sup>17)</sup>し、リストをウェブ公開 [http://www.imr.wayne.edu/home/skipublications.html] している。

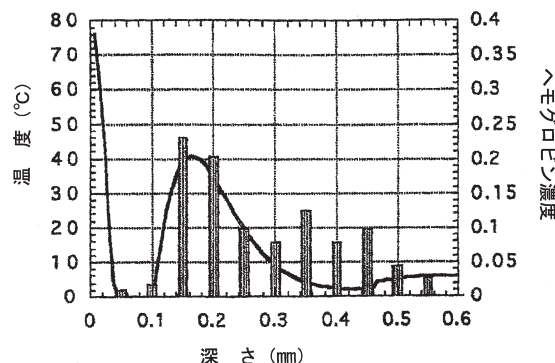


図5 光熱放射法で *in vivo* 測定して再構成した温度の深さ方向の分布 (実線) と別に *in vitro* 測定したヘモグロビン濃度分布 (棒グラフ) の比較。

ここでは触れることのできなかった項目や「光音響トモグラフィ」<sup>18)</sup> などについては、筆者による別の解説<sup>12,19)</sup>、ならびに佐藤による応用の解説<sup>20)</sup> も参考にされたい。

#### 3.2 非破壊検査・逆問題

非破壊検査は本質的に逆問題 (inverse problem) と考えられる。逆問題は一般的に、

$$h(t) = \int G(x, t) \rho(x) dx \quad (2)$$

という形に定式化できる<sup>21)</sup>。順問題で Green 関数  $G(x, t)$  がわかっている場合に、実験的に得られる応答  $h(t)$  から深さ方向の分布  $\rho(x)$  を求める逆問題は、関数を離散的に表現すれば、線形代数における逆行列を求める問題にほかならない。

Power は最近、「薄膜の光学的な深さ方向分析法 (depth profilometry) における逆問題理論」と題する総合報告において、光音響・熱法を中心に、さらに赤外域 ATR (減衰全反射) 法、平板導波路における集積光学分光法、光学的 CT 法、共焦点走査型顕微鏡法などの逆問題を統一的に論じている<sup>22)</sup>。患者の皮膚にあるポートワイン血管腫を生きたまま (*in vivo*) でパルス色素レーザー励起し、光熱放射法で測定して再構成した温度の深さ方向の分布と、別に皮膚から切り出して (*in vitro*) 測定したヘモグロビン濃度分布との比較を図5に示す<sup>23)</sup>。逆問題では解の不安定性などいろいろな問題が生じることが知られているが、ほぼ満足のいく分布が逆問題の解として得られていることがわかる。

#### 3.3 微量・微小分析ツール

澤田らが開発した手法に「レーザーブレイクダウン分光法」<sup>24)</sup>がある。パルスレーザー光を試料中に収束し、高いエネルギー密度の微小高温領域中で物質が瞬時にプラズマ化して発光する光を分析する手法で、固体・液体などの閾値の違いにより分析のツールとなりうる。これも広い意味



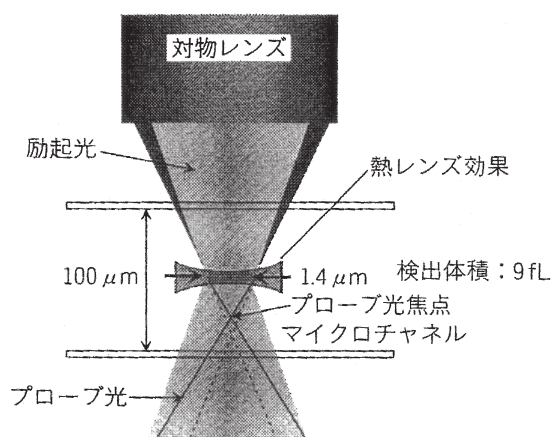


図6 熱レンズ顕微鏡の基本的構成。

の光熱変換効果と考えることができる。

また、同グループによって開発された手法として、「レーザー誘起キャピラリ-振動効果」<sup>25)</sup>が挙げられる。内径 50 μm のガラス細管内に封入した試料に側面から励起レーザー光を照射し、細管の変位をプローブビームとナイフエッジにより検出する。変調光の吸収により、容器となっている細管が、その固有振動数でバイオリンの弦の振動のように振動する。キャピラリ-の共振周期と放熱時間とレーザーパルスの繰り返し周期を一致させることにより、吸光度にして  $1.5 \times 10^{-5}$  ( $6.0 \text{ fg} = 13 \text{ amol}$ ) の超高感度・微量検出が可能となっている。

澤田・北森らのもうひとつの寄与として、熱レンズ顕微鏡 (thermal lens microscope: TLM)<sup>26)</sup>が挙げられる。試料の吸収波長帯と一致した波長のポンプビームを収束し、吸収して発生する熱による屈折率の変化により、試料に入射させた異なる波長のプローブビームが凹レンズを通過したように変化を受けることを利用する検出法である。熱レンズ顕微鏡の基本的構成を図6に示す。

熱レンズ顕微鏡はさらに、図7に示すようなスライドガラス上に微細な溝を加工して製作したマイクロチップ上の微量分析という形態に発展し、現在では“集積化学” (integrated chemistry), あるいは“マイクロ化学システム”と呼ばれる微小化学反応・分析システム分野にまで成長して

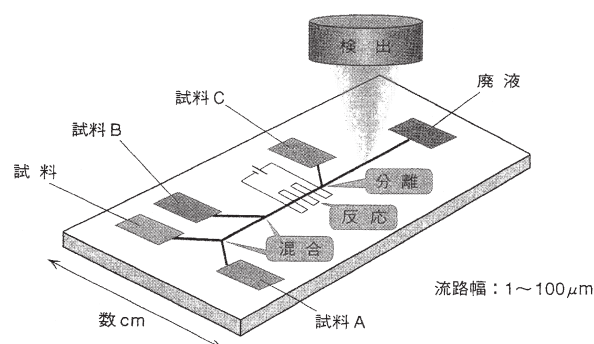


図7 マイクロチップ上の微量分析システムの概念図 (文献 27 からの引用)。

いる<sup>27)</sup>。

### 3.4 環境計測

一般に植物試料に吸収された光子は、光化学反応により光合成を生じてエネルギー蓄積になる部分と、熱に転換して光音響信号になる部分とに分かれる。グダニスク大学の Szurkowski らは、変調光と非変調バックグラウンド光を用い、光化学反応を飽和させることにより試料のエネルギー蓄積 (energy storage: ES) の度合いを求めた。表1に、チェコスロバキアの大都市であるグダニスク (Gdansk) 市とそれに近接する2つの都市 (Sopot, Gdynia) および汚染の少ない場所 (Sominy) の4箇所から採取した、樹齢1~4年の針葉樹 (*Pinus silvestris*) の葉の光合成によるエネルギー蓄積の度合いを示す。1年もので比較すると、年間の  $\text{SO}_2$  排出量が約 20000 トンの都市近郊3地域の葉の ES 値が、排出量が 15 トンの郊外地 Sominy の葉の値 (54%) に比べて著しく低く、環境汚染によるエネルギー蓄積の低下を顕著に示している<sup>28)</sup>。

河川や湖沼などの自然水圏中には藻類などが環境指標として複数存在し、これら藻類などの微生物はそれぞれ生体色素を含み、固有の吸収スペクトルを有する。筆者らは、仙台市の水源となっている釜房湖上層水に含まれる藻類の光音響スペクトルを可変波長 PAS システムにより測定し、季節変化を測定した。吸光分光法のデータより計算式でクロロフィル *a*, カロチノイド濃度を算出し、比較検討を加えている。光音響スペクトルと含藻類量との相関は、

表1 グダニスク近郊の3都市 (Gdansk, Sopot, Gdynia) と 100 km 離れた郊外の小都市 (Sominy) における1~4年もののマツ葉のエネルギー蓄積 (ES)。

採取場所	光合成によるエネルギー蓄積 (%)			
	1年ものの葉	2年ものの葉	3年ものの葉	4年ものの葉
Sopot	28±3	15±2		
Gdynia	30±5	20±2	17±2	
Gdansk	29±2	30±2		
Sominy	54±1	31±2	26±3	23±1

比較的よい一致を得ている<sup>29)</sup>。

これまで目視による個数計測が主であったスギ花粉について、筆者らは分光学的直線性を重視して開発した光音響顕微鏡を用いて、光音響信号を試料表面にわたって積分する手法により、花粉量および個別粒子の計測を行った。光音響像は、1粒までの粒塊が分解して識別できるほど鮮明に映像化された。花粉重量と光音響信号には直線性がみられ、その相関係数は約0.94であり、花粉個別粒子を映像化できる低濃度領域での相関係数は0.97であった<sup>19,30)</sup>。

### 3.5 極超短時間領域での手法

ピコ秒領域ならびにフェムト秒領域の光熱計測法には、過渡反射 (TR) 法以外にも、過渡反射回折格子 (transient reflection grating: TRG) 法<sup>31)</sup>、超高速過渡レンズ (ultrafast transient lens: UTL) 法<sup>32)</sup> などがある。

TRG 法は、試料表面に2つの励起短パルスレーザービームを照射し、その干渉縞の位置で光熱変換効果による熱励起と、誘導散乱による波長数  $\mu\text{m}$  程度の表面弾性波を発生させて、単結晶ニッケル表面下の物性値の深さ方向分析を行うものである<sup>31)</sup>。図8に装置の基本的構成を示す。得られる信号は指数関数的に減衰する熱的応答に、より高周波の音響波が重畳したものである。図9に求めた物性値を示す。この手法は、材料バルクの物性と表面ごく近傍の物性値とを分離して比較できる手法である。UTL 法は、試料に吸収される波長域のポンプ光で試料の屈折率を変化さ

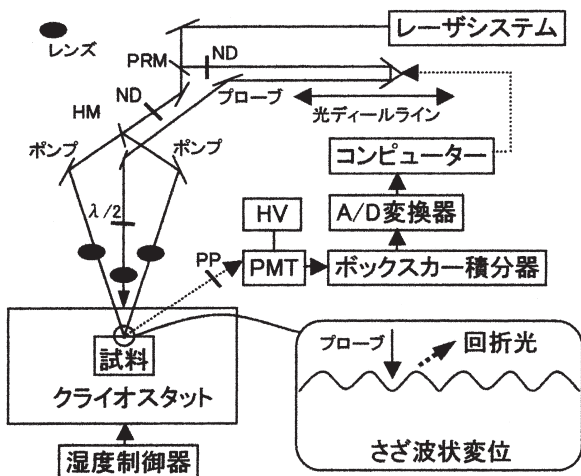
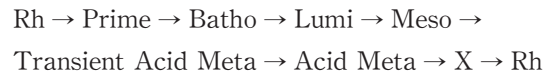


図8 過渡反射回折格子 (TRG) 法の基本的構成。

せて、プローブ光の変化をモニターする手法である。

### 3.6 生物学・医学への応用

寺嶋らのグループは、タコの視物質であるロドプシン (rhodopsin: Rh) の光化学反応を、過渡回折格子 (TG) 法、過渡レンズ (TrL) 法、光音響 (PA) 法により常温付近で調べている<sup>33)</sup>。ロドプシンの光反応サイクルは、



のように示すことができる。彼らは、Rh (ロドプシン) から Batho (バソロドプシン), Lumi (ルミロドプシン), Meso (メゾロドプシン), Transient Acid Meta (過渡的ロドプシン酸), Acid Meta (メタロドプシン酸) などの中間体への反応におけるエンタルピー変化と体積変化を、上記の3つの方法から求めた。結果を表2にまとめる。なお、農産物・水産物の評価への光音響法の応用も数多く行われていることをつけ加えておく。

以前から、顕微鏡下でレーザービームをピンセットのように扱って細胞などを操作する光トラッピング法が実現さ

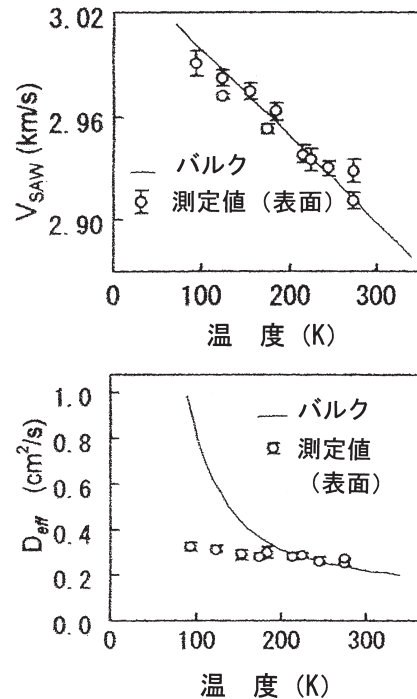


図9 TRG 法から求めた単結晶ニッケル表面の物性値。

表2 タコの視物質ロドプシンの光反応サイクルの中間体への反応におけるエンタルピー変化  $\Delta H$  と体積変化  $\Delta V$ 。

$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )					$\Delta V$ (ml mol <sup>-1</sup> )				
バソ	ルミ	メゾ	過渡的メタ酸	メタ酸	ロドプシン→バソ	バソ→ルミ	ルミ→メゾ	メゾ→過渡的メタ酸	過渡的メタ酸→メタ酸
146±15	122±17	38±8	12±5	12±5	+32±3	-5±3	-1±1	-4±3	-13±3

れていたが、光音響法によって、発生する圧力波により生体細胞や少量の薬物などの駆動やトラップを行う薬物輸送 (photoacoustic drug delivery: PDD) が実現されてきている<sup>34)</sup>。

### 3.7 半導体・ナノ結晶・ナノ粒子への応用

ドイツの Pelzl らのグループは、電氣的加熱と光加熱とを併用し、He-Ne レーザーの反射でプローブする複合手法により、半導体メサ構造などデバイスの評価を行っている<sup>35)</sup>。

豊田らのグループはこれまで、CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 系の光音響スペクトルの系統的な研究を行ってきたが、彼らは最近、超高速過渡レンズ法を用いてガラス中にドーピングした CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> のナノ結晶の研究を行い、減衰時間の解析から半導体ナノ結晶中のキャリア動力学に関する知見を得ることに成功している<sup>36)</sup>。ナノ粒子の観察に関しては、光熱放射法による直径 10 nm の金粒子の映像化が行われている<sup>37)</sup>。

## 4. 今後の期待される応用面

時間領域に関していえば、ピコ秒領域ならびにフェムト秒領域で種々の研究が行われており、今後のレーザー技術の進展とあいまって、いっそう短時間領域での緩和過程の動力学的挙動が明らかになっていくことが期待される。光音響効果は可視域・赤外域での高感度分光分析法としてレーザー分光の一分野を形成してきたが、その後マイクロ波領域<sup>38)</sup>、X線領域<sup>39)</sup> などでも開拓されてきた。今後は、現在急速に勃興してきている、THz 領域も含めた波長域で高感度な検出器・映像化・分析ツールとして用いられることが期待される。

筆者は、1983年の光音響分光法国際会議で、東京大学(当時)の澤田嗣郎先生にはじめてお目にかかった。この20数年の間に、光音響法はより一般的な「光熱変換法」として膨大な研究成果をもたらしてきた。この小文が数多くの先達の成果を少しでも読者の方々にお伝えすることができれば、筆者としてこれにまさる喜びはない。

## 文 献

- 1) A. G. Bell: "Production of sound by radiant energy," *Manuf. Build.*, **13** (1881) 156-158.
- 2) L. B. Kreuzer: "Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2934-2943.
- 3) R. L. Thomas, J. J. Pouch, Y. H. Wong, L. D. Favro, P. K. Kuo and A. Rosencwaig: "Subsurface flaw detection in metals by photoacoustic microscopy," *J. Appl. Phys.*, **51**

- (1989) 1152-1156.
- 4) G. C. Wetzel: "Photothermal generation of thermoelastic waves in composite media," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.*, **UFFC-33** (1986) 450-461.
- 5) 澤田嗣郎編: 光音響分光法—PAS—とその応用 (学会出版センター, 1982).
- 6) 澤田嗣郎編: 光熱変換分光法とその応用 (学会出版センター, 1997).
- 7) Y. H. Pao, ed.: *Optoacoustic Spectroscopy and Detection* (Academic Press, New York, 1977).
- 8) A. Rosencwaig: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy* (Wiley Interscience, New York, 1980).
- 9) A. Mandelis, ed.: *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors* (North Holland, New York, 1987).
- 10) A. Mandelis, ed.: *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena—Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. I (Elsevier, New York, 1992).
- 11) A. Mandelis, ed.: *Non-Destructive Evaluation (NDE)—Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. II (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1994).
- 12) T. Hoshimiya: "Photoacoustic and photothermal detection and imaging for evaluating corrosion and other chemical applications," *Recent Research Development in Applied Chemistry*, Vol. 1 (Transworld Research Network, Kerala, 2002) pp. 141-160.
- 13) G. L. Eelsey: "Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses," *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 2144-2150.
- 14) W. Nowacki: *Thermoelasticity* (Addison-Wesley, Reading, 1962).
- 15) T. Hoshimiya and K. Ishikawa: "Photothermally accelerated electrochemical detection scheme and its applications," *Anal. Sci.*, **17** (2001) s472-s474.
- 16) 石川健哉, 星宮 務: "光熱電気化学検出法の基本的動作特性", *光学*, **33** (2004) 45-51.
- 17) L. D. Favro, P. K. Kuo and L. Thomas: "Real-time thermal wave imaging," *Non-Destructive Evaluation (NDE)—Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, Vol. II (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1994).
- 18) M. X. Wu, Y. Xu and L. V. Wang: "Time-domain reconstruction algorithms and numerical simulations for thermoacoustic tomography in various geometries," *IEEE Trans. BME*, **BME-50** (2003) 1086-1099.
- 19) 星宮 務: "光音響顕微鏡・映像法とその生物・医学への応用", *レーザー研究*, **32** (2004) 631-635.
- 20) 佐藤俊一: 「光音響法の生体計測および医学診断への応用」解説小特集, *レーザー研究*, **32**, No. 10 (2004) 621-626.
- 21) D. N. Ghosh Roy: *Methods of Inverse Problems in Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1991).
- 22) J. F. Power: "Inverse problem theory in the optical depth profilometry of thin films," *Rev. Sci. Instr.*, **73** (2002) 4057-4141.
- 23) T. E. Milner, D. J. Smithies, D. M. Goodman, A. Lau and J. S. Nelson: "Depth determination of chromophores in human skin by pulsed photothermal radiometry," *Appl. Opt.*, **35** (1996) 3379-3385.
- 24) T. Kitamori, K. Yokose and T. Sawada: "Laser breakdown acoustic effect of ultrafine particle in liquids and its application to particle counting," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988) L983-L985.
- 25) J. Wu, T. Kitamori and T. Sawada: "Laser-induced capillary vibration for ultramicroanalysis," *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1676-1678.

- 26) K. Uchiyama, A. Harata, H. Kimura, T. Sawada and T. Kitamori: "Thermal lens microscope," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 5316-5322.
- 27) 北森武彦: "マイクロ化学システム", 現代化学, 2002年7月号 (2002) 14-20.
- 28) J. Szurkowski: "Application of photoacoustic spectroscopy in studies of environment contamination effect on needles of Scots pine (*Pinus silvestris* L.)," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66** (2001) 683-690.
- 29) T. Hoshimiya: "Photoacoustic measurement of alga living in an environmental hydrosphere," *Anal. Sci.*, **17** (2001) s523-s525.
- 30) K. Miyamoto and T. Hoshimiya: "The trial of image evaluation of the pollen of *Cryptomeria japonica* using photoacoustic microscope," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, Part 1 (2003) 3084-3085.
- 31) A. Harada, N. Adachi and T. Sawada: "Subnanosecond transient-reflecting-grating measurements and depth-profiling analysis of mesoscopic subsurface properties of a nickel single crystal," *Phys. Rev.*, **58** (1998) 7319-7327.
- 32) K. Itoh, M. Mutoh, A. Harata and T. Sawada: "Ultrafast lensing effect of  $\beta$ -carotene in n-hexane solution," *Chem. Phys. Lett.*, **275** (1997) 349-354.
- 33) Y. Nishinori, M. Nakagawa, M. Tsuda and M. Terajima: "Energetics and volume changes of the intermediates in the photolysis of octopus rhodopsin at a physiological temperature," *Biophys. J.*, **83** (2002) 1136-1146.
- 34) V. Zharov: "Photoacoustic manipulation of particles and cells," *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 779-781.
- 35) D. Dietzel, H. Roecken, C. Crell, B. K. Bein and J. Pelzl: "Combined electrical and optical heating in thermal wave microscopy of semiconductor devices," *Anal. Sci.*, **17** (2001) s70-s72.
- 36) T. Toyoda and Q. Shen: "Effect of size confinement on photoacoustic spectra and photothermal response of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) nanocrystal in a glass matrix," *Anal. Sci.*, **17** (2001) s259-s264.
- 37) V. Zharov and D. Lapotko: "Photothermal sensing of nanoscale targets," *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 785-788.
- 38) J. Pelzl, U. Netzelmann, Th. Orth and R. Kordecki: "Photothermal imaging using microwave detection," *Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, eds. B. Royce and J. Murphy, *Springer Series in Optical Sciences*, Series ed. A. L. Schawlow (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg) (1990) pp. 2-12.
- 39) T. Masujima: "X-ray photoacoustics for characterization and nondestructive evaluation," *Photoacoustic and Photothermal Phenomena II*, ed. J. C. Murphy (Springer Verlag, Heidelberg, 1990) pp. 222-234.

(2004年9月21日受理)