赤 外 分 光 法 (IR)

津 田 健*, 久保内昌敏*

* 東京工業大学工学部化学工学科

Infrared Spectroscopy (IR)

Ken Tsuda* and Masatoshi Kubouchi*

* Dept. of Chem. Eng., Faculty of Engineering
Tokyo Institute of Technology

The instruments, principles, measurement techniques and applications of infrared spectroscopy (IR) were reviewed. The instruments are classified to two types, conventional dispersive type and Fourier-transform type. The latter type shows a relative importance in practical use. The characteristics and principles of several techniques for surface analysis, such as "reflection spectroscopy", "attenuated total reflection spectroscopy", and "reflection absorption spectroscopy" were described. Examples of applications of these techniques to study the growth of inhibitor film, the degradation of polymeric materials, the structural change of lubricant film, and the orientation of organic molecule etc. were also shown briefly.

Key words: infrared spectroscopy, IR, FT-IR, ATR, RAS, surface analysis

1. はじめに

赤外線輻射が初めて発見されたのは 1800 年といわれ、19 世紀末より 20 世紀はじめにかけて、すでにある一定の官能基を有する有機化合物は、ほぼ一定の波長において赤外吸収を示すことや、これが分子構造解明に有用であることなどが明らかにされていた。この赤外分光法 (IR) の分析化学への利用に関しては、第 2 次大戦終了前後から、技術の進歩とともに赤外線の検出法が飛躍的な発展を遂げたため、一試料の測定時間も大幅に短縮され、官能基の判定、異性体の判別が容易にできる特長からも、爆発的に利用された。この装置化は、ほぼ同時期に現れた紫外線分光光度計と並んで、その後続々と出現した各種の分析機器のさきがけとなったもので、分析化学史上重要な意義を有するものと言われている¹⁾。

初期には検出感度や分解能が低く、ごく限られた研究にしか用いられなかったが、エレクトロニクスやコンピュータの発展ともあいまって、感度や分解能の向上、さらには 1960 年代後半の FT-IR (フーリエ変換型赤外分光法) の登場などにより、本シリーズが対象とする表面の分析では極めて重要で、有用な方法となっている。

2. 測定原理

2.1 赤外線とは

光は無等大から無限小にわたる波長を有する電磁波で、このうち $0.75 \sim 200 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の波長の部分を赤外線と呼び、なかでも通常赤外線としてとくに広く利用されているのは $2.5 \sim 16 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の部分で、その前後の領域を近赤外部および遠赤外部と呼んでいる。

電磁波の有するエネルギーはその波長に依存し、電磁波が物質に衝突するとその波長に応じて種々の現象を起こす。例えば、波長が極めて短いガンマ線 ($0.07 \sim 1 \text{ \AA}$) は X 線よりも透過力が強く、物質に衝突すると 2 次イオンを放出し、気体をイオン化するが、化学作用は X 線よりも弱い。X 線はこれよりやや波長が長い、気体を通過するとイオン化せしめ、光電効果や光化学反応を呈し、生体組織を変質させるなどの強いエネルギーを有している²⁾。さらにこれよりも波長が長いのが紫外線、可視光線で、可視光線とマイクロ波の中間領域が赤外線である。

赤外線の中でも約 $100 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 以上の長波長の部分が有機分子に吸収されると分子の回転エネルギーに変換され、回転帯といわれる多数のスペクトル線を生じる。また、波長が $1 \sim 100 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の範囲の赤外線が分子に

* 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1 (2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

吸収されると、分子の回転と振動のエネルギーに変換される。この場合はあるエネルギーの吸収によって、多数の回転・振動エネルギー変化が起こるので、線スペクトルとしてよりも带状に現れる。この回転・振動スペクトルが、いわゆる赤外線スペクトルと呼ばれるものである。

赤外線スペクトルにおける吸収帯の位置は、波長 (λ) で示す場合と、波長を cm で示した数字の逆数で定義される波数 (ν_0) で示す場合があるが、後述するように、波数単位は振動エネルギーに正比例し、最近のほとんどの市販装置は cm^{-1} 尺度で等間隔であるので、後者の方が広く用いられている。

2.2 分子の振動

2.2.1 2 原子分子

H_2 , HCl , CO のような 2 原子分子を考える。図 1 のように原子間距離 r_0 の 2 つの原子がバネで結ばれ振動しているモデルを考えると、運動エネルギー、バネの固有振動数は古典力学により簡単に求められる。しかし、分子内の原子の運動は量子力学により記述されねばならない。その結果エネルギーの固有値として

$$E(v) = hc\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

が得られる³⁾。ここで h : プランクの定数, c : 光の速度, ν_0 : 波数である。式中の ν_0 が古典力学で計算されるものである。 v は振動の量子数であり, $v=0, 1, 2, \dots$ の状態をとり得る。 $E_0, E_1, E_2, \dots$ をエネルギー順位といい, E_0 から E_1 への変化があると $\Delta E = E_1 - E_0 = hc\nu_0$ のエネルギーが吸収される。この吸収される光の波数が ν_0 であり, これが赤外波数領域にある。 $E_0 \rightarrow E_2$ へのように 2 つ離れた順位間のエネルギー順位変化に相当する吸収も弱いながらも起こり, この時は $2\nu_0$ で生じる。なお, ν_0 と振動数 ν , 波長 λ の間には当然ながら

$$\nu = c\nu_0 = c/\lambda \quad (2)$$

の関係がある。

図1 2 原子分子の振動

図2 3 原子分子の振動

2.2.2 3 原子分子

二酸化炭素 CO_2 は図 2 に示すように 3 個の原子が直線状に並んでおり, 4 つの振動が考えられる。A は 2 つの C-O 結合が同時に伸び縮みする振動で対称伸縮運動という。B は一方の C-O 結合が伸びるときは他方の C-O 結合が縮むもので逆対称伸縮振動という。C, D は結合軸に対して直角に振動するもので変角振動と呼ばれる。C と D は振動方向が 90° 違うだけで, 同じ振動数で生じる。 CO_2 の赤外スペクトルを測定しても A による吸収は観測されず, B, C, D による吸収が観測される。これは分子の双極子モーメントを変化させる振動のみが赤外吸収を生じるためである。したがって, 3 原子分子でも H_2O のような非直線分子では A の振動も観測される。

なお, 化学結合の振動は赤外吸収だけではなく, ラマン効果によっても観測できる。ラマン効果は分極率に変化のある振動が観察されるため, CO_2 における A の振動にも吸収を示す。ラマン効果については本シリーズの他稿を参照されたい。

以上より, 赤外吸収を生じるためには,

- ① 入射光のエネルギーがボーアの量子条件を満足する。
- ② 分子の振動により, 分子の双極子モーメントが変化する。

ことが必要であるといえる。

3 原子分子以上の複雑な分子では, 分子中の特定の部位の振動を局部的に観測することには無理があり, 同じ化学結合の吸収波数でも, これに隣接して存在する他の原子や原子団に大きく影響されることが多い。しかし, 分子を全体的にながめたとき, ある原子団がそれぞれ特有の波数で吸収を生じることが知られており (これをグループ振動と呼ぶ^{3),4)}, このため赤外スペクトルの波数や吸収強度からその化学構造を推定することが可能となる。代表的なグループ振動とその波数の一例を表 1 に示した。

3. 赤外分光光度計のしくみ

3.1 種類

赤外分光光度計は, 赤外光を発生する光源部, 試料室部, 赤外光を各単色光成分に分光する分光部, 試料を透過あるいは反射した光を検出する検出部より成る。

表 1 各種官能基とその波数

官能基の振動	種 類	波数/cm ⁻¹
OH 伸縮	水素結合なし	~3600
	水素結合あり	3600~2500
CH 伸縮	オレフィン CH	~3080
	メチル基	~2960および ~2870
	メチレン基	~2925, ~2850
	エステル	~1735
C=O 伸縮	脂肪族アルデヒド	~1730
	脂肪族ケトン	~1715
	芳香族アルデヒド	~1705
	カルボン酸	~1700
ベンゼン環伸縮		1610~1590
CH ₃ 変角	縮重 (非対称)	~1460
	対称	~1380
CH ₂ 変角	はさみ	~1450
CH 面外変角	RHC=CH ₂	~990および~910
	R ₁ R ₂ C=CH ₂	~890
	ベンゼン置換体	740~800

光学系に注目すると、分散型と干渉型とに大別できる。伝統的な分光光度計は回折格子とスリットを用いて望みの波数の光を取り出す分散型である。これに対し干渉型では赤外光を干渉計に入射し、その出力の干渉縞をコンピュータ処理して分光する。干渉縞からスペクトルへの変換にフーリエ変換を用いるので、これをフーリエ変換型赤外分光光度計 (Fourier transformation infrared spectrophotometer, FT-IR) という。現在は干渉型のものが主流であり、あるメーカーによると市販装置の90%以上が干渉型であるとのことである。そこで、FT-IR について少し詳しく述べてみる。

3.2 FT-IR

FT-IR が実用されたのは1965年ごろからであり、その後1970年代後半から急速に普及し現在に至ってい

る。FT-IR の分光部を図3に示す。

干渉計に入射した光は半透鏡により透過光と反射光に二分され、それぞれ固定鏡と移動鏡とで反射し再び半透鏡へもどる。このとき、半透鏡と固定鏡の往復距離 x_1 が、半透鏡と移動鏡のそれ x_2 に等しいときは2つの光は強め合い、 x_1 と x_2 の差が波長の1/2のときは光は打ち消し合う。このようにして移動鏡を動かすことにより2つの光は干渉を生じ、このときの光の強度 I は

$$I(x, \nu_0) = K(1 + \cos 2\pi\nu_0 x) \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $x = x_1 - x_2$ 、 ν_0 : 波数、 K は光の振幅や半透鏡の反射率・透過率などに依存する比例定数である。上式から I はある一定の光量 (直流成分) を中心に振動する成分 (交流成分) から成っていることがわかる。第2項の交流成分はインターフェログラム (interferogram) と呼ばれる。

(3) 式は波数 ν_0 の単色光に関するものであり、多くの波数の光を含む場合には、(3) 式に各波数の光の強度を示す関数 $B(\nu_0)$ を乗じて ν_0 で積分すればよいから、

$$I(x, \nu_0) = \int_0^\infty KB(\nu_0)(1 + \cos 2\pi\nu_0 x) d\nu_0 \quad (4)$$

と求められる。スペクトル $B(\nu_0)$ は (4) 式をフーリエ変換することにより求められる。

すなわち、FT-IR では干渉計によりインターフェログラムを得、これをフーリエ変換してスペクトルとし分光していることになる。フーリエ変換型の名はこのことに由来している。このように、FT-IR では全波数域の入射光を同時に測定できるという特長を有する。このため一度の測定を秒単位で行うことができ、また、測定結果を何度も積算することにより、信号とノイズの比 (S/N 比) の高い測定結果を得ることが可能となる。また、干渉計内の可動鏡をレーザーでモニターするため、分散型に対して波数 (横軸) の精度・再現性が非常に高い。

図3 FT-IR 装置の構成

以上の干渉型のものが光源部と試料室の中間に分光部(干渉計)が配置されているのに対し、分散型では光源部、試料室、分光部の順に配置されている。分散型では光量を直接測定しているため、透過率による定量分析に有利であること、波数によらず S/N 比が一定であること、電源を随時オン・オフしても差し支えないこと、湿気への対策をとくに考慮する必要がないなど操作性が簡便であり、さらには安価なものもあるといった特長がある。

4. 測定法

以下述べる種々の方法により吸収スペクトルを得、必要に応じて各波数ごとに分子構造を同定する。スペクトルは、通常横軸に波数を、また縦軸には透過率(T)または吸光度(A)がとられる。試料に入射する直前の光の強度を I_0 、試料を透過あるいは反射した強度を I とすると、

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 [\%], \quad A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) [-] \quad (5)$$

なる関係がある。

吸収を生じた物質の同定には既知のスペクトルを集めたチャート集が便利である^{2), 5) ~ 9)}。しかし、同じ化学結合でも、隣接する官能基の違いや、測定法により波数がシフトすることがあることを、常に念頭に置いておく必要がある。

4.1 液体、固体試料の一般的測定法

液体試料の測定は、一定の厚みのスペーサーを2枚の窓板ではさみ、スペーサーの厚みだけの液膜状試料について行う。窓板材としては、試料が吸収する赤外線の波数範囲で吸収のない材料を使う。KBr、NaCl などが代表的なものであるが、これらは水に溶けるので、水分を含んだ試料に対しては使用できない。このような場合には、水に不溶の CaF₂ などを使う。

固体試料でもとくに粉末試料は KBr あるいはヌジョール法で測定する。KBr 法は、KBr にごく少量の試料を混ぜ、めう乳鉢でよくすりつぶし、錠剤成型機で加圧成形したものを透過法で測定するものである。KBr の代わりにヌジョール(流動パラフィン)を用いるのがヌジョール法である。KBr 法では、微粒子化が不十分で

ある場合は不透明となり高波数側ほど透過光量が減少し、ベースラインが傾斜したり、空気中の水分の吸収により 3400 cm⁻¹ および 1640 cm⁻¹ 近傍に水による吸収が幅広く現れるといった欠点がある。ヌジョール法では 3000~2800 cm⁻¹ および 1500~1300 cm⁻¹ に流動パラフィン自身の吸収が現れる。

高分子物質は、適当なフィルムが得られればそのまま透過法で測定することも可能である。

4.2 表面の観察

本シリーズの対象が表面であることから少し詳しく述べてみる。表面の測定法として、表面を少量削り取りこれを前項で述べた KBr 法で測定する方法も簡単で有効であるが、試料をそのままの状態で測定できる種々の方法がある。すなわち、IR は *in-situ* 測定法としての特長があるとも言える。このうち、正反射法は従来からあったものであるが、測定精度の向上、コンピュータ技術の進歩、さらには FT-IR の発展により、これ以外にも種々の方法が用いられるようになってきた。

4.2.1 正反射法(反射スペクトル法)

試料に垂直に近い角度(すなわち低入射角)で光を入射させるもので、例えば金属表面の被覆物のような場合に良質のスペクトルが得られる。被覆物質に入射し透過した光は金属表面で反射され戻ってくるため、吸収スペクトルを測定していることになる。

4.2.2 全反射法(ATR: attenuated total reflection)

ATR 法の原理を図4に示す。高屈折率の結晶の一端から臨界角 θ_c 以上の入射角 θ で入った光は、結晶表面で全反射を繰り返しながら他端から出て行く。このとき結晶表面に吸収のある試料が存在すると、反射率は1とはならず、吸収による減光を繰り返しながら出て行くことになる。すなわち、吸収によって減光(attenuation)された全反射光を測定することによって10分の数 μm から1 μm 程度の厚さの表面層の吸収スペクトルを測定するものである。結晶内部で全反射を繰り返すことから内部反射法(Internal Reflection Technique)とも呼ばれる。ATR 法には、試料と結晶の接触面積の増減によって吸収強度を調節できること、試料が厚く、不透明であっても、試料と結晶を接触できさえすればスペクトルが

図4 ATR 法の光路

得られること、他の多くの表面測定法のように真空にする必要のないこと、さらには偏光測定により表面の分子の配向性や吸収の異方性に関する知見が得られることなどの長所がある。反面、光学系の調整を精度良く行う必要のあること、試料と結晶の密着性がスペクトルに大きく影響すること、結晶が破損しやすいこと等の問題がある。ATR 結晶としては KRS (TlBr と TlI あるいは TlCl の混晶)、ZnSe、Ge、As₂Se₃ などが用いられている。試料は図 4 (a) のように結晶の両側に密着させてもよいし、同 (b) のように片側の一部に密着させてもよい。

4.2.3 高感度反射法 (RAS: Reflection Absorption Spectroscopy)

試料面の法線と入射光軸を含む面を入射面というが、いま入射面に垂直に振動する成分 (垂直偏光) と、平行に振動する成分 (平行偏光) に分けて考える。垂直偏光の場合には、入射角のいかなを問わず反射する際に位相が 180° 変化するため、表面近傍では入射光と反射光が互いに弱めあう。一方、平行偏光の場合には、反射の際の位相の変化が入射角に依存して 0~180° まで変化し、入射角が大きくなると入射光と反射光が互いに強めあうようになる¹⁰⁾。

高感度反射法はこの現象を利用したもので、偏光子を用いて平行偏光のみを入射角 75~85° 程度で表面すれすれに入射させると、干渉により強められた振動が、表面物質と強い相互作用を生じ、反射スペクトルから表面物質の情報を高感度で得ることができる。この方法によると数十~数百 Å の潤滑油膜や Langmuir-Blodgett 膜などを観測できる。

ATR 法を内部反射法とも呼んだのに対し、この方法を外部反射法 (External Reflection Technique) と呼ぶこともある。

5. 測定例

以上述べた種々の測定法による表面測定を紹介する。

5.1 アルミニウム表面へのインヒビターの吸着

アルミニウムの中性水溶液用インヒビターに使用されるものにベンゾトリアゾール (BTA) がある。図 5 は、正反射法によりその吸着の様子を経時的に測定した一例である¹¹⁾。各吸収波数は銅の表面で得られた BTA の IR スペクトルの報告¹²⁾を参考にすると、BTA および >Al-OH 結合であることが認められた。浸せき時間とともに透過率が減少することから、長時間浸せきするほど保護膜が緻密にあるいは厚くなったと考えられる。インヒビターの研究に IR はしばしば用いられており、多くの報告が見られる^{13)~16)}。

図5 正反射法によるアルミニウム合金表面の BTA 膜の測定

図6 透過法 (KBr 法) によるエポキシ樹脂劣化の測定例 (NaOH 浸せき)
(a) 浸せき前, (b) 表面に付着した腐食生成物

5.2 高分子の劣化

構造式中にエステル結合 ($\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-O-}$) を含むエポキシや不飽和ポリエステル樹脂をアルカリ水溶液に浸せきすると、容易に加水分解により劣化することがある¹⁷⁾。その

様子を図 6 に示す。すなわち、表面に付着した腐食生成物を KBr 法により測定したものである。浸せき後には、浸せき前に見られた 1720 cm^{-1} 近傍のエステルの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動による吸収がなくなり、そのかわりにカルボン酸陰イオンによる吸収が 1570 と 1440 cm^{-1} 付近に現れている。すなわち、

なる加水分解反応によりエステル結合部が切断され劣化していくことがわかる。

切断によりすべてが低分子量成分になると、材料は表面から均一に溶解し、金属における全面腐食のような挙動を示す¹⁸⁾。この場合残された材料は、KBr 法では浸せき前のものと同じスペクトルしか得られないが、ATR によれば約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下のごく表面層のスペクトルが得られ、やはり (6) 式の反応が生じているのを知ることができる¹⁹⁾。

5.3 金属表面上の潤滑油の測定

鋼表面に塗布したエステル系の潤滑油膜のスペクトルを高感度反射法で測定した例を図 7²⁰⁾ に示す。(a) を激し

図 7 高感度反射法による鋼表面の潤滑油のスペクトル

(a) 摩擦前, (b) 摩擦後 ($50\sim 100\text{ }\text{\AA}$)²⁰⁾ (許諾をえて転載)

図 8 ATR 法によるカーボン紙表面の測定
(a) 表, (b) 裏²¹⁾ (許諾をえて転載)

くこすった後の表面に対するスペクトルが (b) である。 1170 および 1270 cm^{-1} に注目すると、両者には違いが認められ、摩擦により潤滑油の構造が変化するのわかる。油膜の厚さは $50\sim 100\text{ }\text{\AA}$ 程度と見積もられているが、このような条件での測定は ATR 法では不可能である。

5.4 カーボン紙表面の測定

カーボン紙の表面を ATR 法で測定した例を図 8 に示す。(a) は表, (b) は裏面のスペクトルで、表と裏で構造がまったく異なるのがわかる。図の測定条件では、光がもぐり込む深さは $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることから、両面ともこの厚み以上のコーティングがなされていることもわかる²¹⁾。

6. Q & A

Q1: 表面反射法で赤外光を表面に入射させる場合、どの程度の深さまでもぐり込むか。つまり、どの程度の表面厚さの情報を得ているのか。

A1: 光が表面で反射する場合、100% 表面で反射されるのではなく、光の波長程度表面下にもぐり込んでいる。その深さは屈折率、入射角さらには波長に依存するが、表面での振幅の $1/e$ に減衰する深さをもぐり込み深さと定義すると³⁾、ほぼ波長の $1/10$ 程度となる。すなわち、通常の赤外領域では μm のオーダーとなる。

Q2: 非常に薄い表面層を測定する場合、下地材料の影響が出て来ないか。もし影響がある場合はどのように処理したらよいか。

A2: 表面層の厚さがもぐり込み深さと同等あるいは

それより薄い場合、下地材料の吸収あるいは反射スペクトルが表面層のそれらに重なって観測される。このような場合には試料（表面層＋下地層）と下地層のみのスペ

図9 ATR 差スペクトル法によるナイロン6上の膜厚 90 Å の PMMA の測定例¹⁰⁾ (許諾をえて転載)

クトルを測定し、両者の差をとって、表面層成分のスペクトルを分離する方法が取られる。これを差スペクトル法と呼び、表面測定法としては不可欠のものとなっている。この例を図 9¹⁰⁾に示す。①はナイロン6上のPMMA (膜厚 90Å) のスペクトルで、これでは②に示したナイロンのみのスペクトルとほとんど区別できない。そこで、①と②の差スペクトルをとったのが③であるが、④に示した純 PMMA にほぼ近いスペクトルが得られているのがわかる。

Q3: 表面に分子がどのように配向しているかを知ることができるか。

A3: 高感度反射法は平行偏光のみを入射させると述べた。すなわち、赤外光の振動方向は試料面に直角であるから、この方向に双極子が増化する構造を有している場合に大きな吸収が認められることになり、分子の配向に関する情報を得ることができる。図 10²²⁾ にこの例を示した。実線はインコロイ上のマレイン酸薄膜 (0.16 μm 厚さ) の高感度反射法によるスペクトルである。破線は透過法によるマレイン酸のスペクトルであるが、高感度法では約 900~1000 cm⁻¹ の O-H および C-H 結合の面外変角振動による吸収のみが強く現れている。このことから、薄膜中のマレイン酸分子はその面を金属表面に平行に配向していることがわかる。潤滑剤について同様の検討をした報告もある²³⁾。

Q4: 表面薄膜の膜厚を測定できないか。

A4: ATR 法や高感度反射法のように表面での反射を利用する測定法では、表面層がある場合とない場合の反射率あるいは吸光度の差が膜厚に依存するため、反射率や吸光度を正確に測定することにより膜の厚さを求めることができる。詳細は文献を参照されたい^{8), 24)}。

7. おわりに

表面測定法としての赤外分光法について述べてきた

図10 マレイン酸薄膜の高感度反射スペクトル²²⁾ (許諾をえて転載)

が、紙面の都合により割愛した点も多い。これらについては他の文献にゆずりたい^{2), 26) ~ 27)}。

また、最近では以上の測定法以外に、光音響法 (PAS: Photoacoustic Spectroscopy), 顕微赤外法, 発光測定法, さらにはガスクロマトグラフィ (GC) や液体クロマトグラフィ (LC, GPC) と IR を組み合わせた GC-IR, LC-IR(GPC-IR) などとも実用化されている^{3), 4), 28)}。しかし、これら新測定法も表面測定法としてはまだ十分に活用されておらず、今後の発展を期待したい。

(1993 年 2 月 12 日受理)

文 献

- 1) 田中誠之: 島津科学器械ニュース, **27** [1], p. 1, (1986).
- 2) 堀口 博: 「赤外吸光図説総覧—有機構造化学の基礎と実際—」, p. 1, 三共出版 (1987).
- 3) 錦田晃一, 岩本令吉: 「赤外法による材料分析」, 講談社サイエンティフィク (1991).
- 4) 田隅三生: 「FT-IR の基礎と実際」, 東京化学同人 (1992).
- 5) 荒木 峻, 益子洋一, 山本 修訳: 「有機化合物のスペクトルによる同定法 第4版」, 東京化学同人 (1990).
- 6) C. J. Pouchert, ed.: "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich (1975).
- 7) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules 3rd.", Chapman and Hall (1975).
- 8) ASTM: "Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra", ASTM STP 331 (1962).
- 9) H. W. van der Marel & H. Beutelspacher: "Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures", Elsevier (1976).
- 10) 日本表面科学会編: 「表面科学の基礎と応用」, p. 307, フジテクノシステム (1991).
- 11) 毛 堅偉: 東京工業大学修士論文, p. 69 (1992).
- 12) C. Tornkvist & C. Leygraf: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 58 (1989).
- 13) I. Sekine & M. Asazuma: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 22 (1983).
- 14) 関川 清, 小檜山 守: 軽金属, **41**, 304 (1991).
- 15) 小林賢三, 清水健一, 伏見英樹, 秋丸裕司: 防食技術, **35**, 712 (1986).
- 16) 伊藤雅彦, 相沢道彦, 丹野和夫: 防食技術, **36**, 142 (1987).
- 17) 北條英光, 津田 健, 金 東燮: 防食技術, **38**, 639 (1989).
- 18) 北條英光, 津田 健, 小笠原 強: 強化プラスチック, **34**, 49 (1988).
- 19) 金 東燮, 津田 健, 北條英光: 防食技術, **40**, 330 (1991).
- 20) R. J. Jakobsen: "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Vol. 2, Ed. by J. R. Ferraro & L. J. Basile, p. 165, Academic Press (1979).
- 21) 日本分光: FT/IR application data (070AT0030).
- 22) 末高 治: 分光研究, **16**, 219 (1969).
- 23) H. Okabe, I. Minami, N. Kitamura & M. Masuko: Proc. of Japan Intern. Tribology Conf., 1049 (Nagoya, 1990).
- 24) 末高 治: 分光研究, **26**, 251 (1977).
- 25) 三石明善: 「実験物理学講座, 基礎技術 第6巻 (桑原五郎編), 第11章 赤外分光と光散乱分光」, 共立出版 (1984).
- 26) 日本化学会編: 「新実験化学講座, 基礎技術 4, 光 (I) (II)」, 丸善 (1976).
- 27) W. O. George & P. S. McIntyre, "Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons (1987).
- 28) パーキンエルマージャパン: FTIR フォーラム '88, (1988).