変調可視・紫外反射分光法

原 信義* 杉 本 克 久**

1. はじめに

最近、水溶液中の電極表面現象の *in-situ* (その場) 測定に種々の新しい方法が応用されるようになってきた。その中でも、可視・近紫外域の光を利用した光学的手法は電極に特別な工夫を必要としないなどの点で有利であり、広く用いられている⁽¹⁾⁽²⁾。ここで紹介する変調反射分光法も、電極表面における可視・近紫外光の反射を利用した *in-situ* 測定法の1つである。この方法は半導体の電子帯構造の解析手段として開発された変調分光法⁽³⁾の技術を電気化学的手法とうまく組合せており、その意味で電気化学的変調反射分光法と呼ばれることもある⁽⁴⁾。

以下においては、金属電極表面の分析に変調反射分光法を応用する際の原理並びに方法を概説したのち、最近の2, 3の研究例を紹介することにする。ただし、この方法の基礎となる反射分光法全般の原理については、すぐれた成書⁽⁵⁾⁽⁶⁾や解説⁽²⁾があるので省略させていただきます。

2. 測定原理

鏡面に磨いた金属を電解液中に浸漬し、電極電位を変えながら表面の反射率を測定すると、図1に示すように電位に依存する反射率変化が観察される。このような反射率の変化は実際には極めて小さい。そのため、例えば表面皮膜が生成する電位 E_d において反射率 $R(d)$ の波長による変化を測定しても、溶液中の化学種と金属素地の光吸収によって決まる大きなバックグラウンドが生じ、スペクトル上に皮膜による吸収ピークを見出すことは困難な場合が多い。そこで変調反射分光法では、次式で定義される電位による反射率の変化量を求めることによってバックグラウンドを除去し、電極表面の状態変化に基づく反射率変化だけ検出・増幅する方法を用いている。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E+\Delta E) - R(E)}{R(E)} = \frac{R(E+\Delta E)}{R(E)} - 1 \quad (1)$$

ここで、 $R(E)$ と $R(E+\Delta E)$ は基準の電位 E における反射率と電位を ΔE だけ変化した時の反射率をそれぞれ示す。反射率の比をとることによって、光学系から生ずる種々の誤差因子もキャンセルされるので、実験的にも極めて好都合である。

図1 微分反射率(DR)法およびエレクトロリフレクタンス(ER)法の測定原理。 ΔR_{ER} の破線は定常反射率を決定する諸因子のうち一部だけが変調される場合を示す。

実際の電極/電解液界面には反射率を変化させる要因が多数存在するので、基準の電位の選び方や電位変調の方法によって $\Delta R/R$ スペクトルに含まれる情報の内容も変化する。そのため、目的に応じていろいろな測定方法が用いられているが、それらは以下に述べる2つの方法に大別することができる。

(1) 微分反射率(Differential reflectance, DR)法

この方法は鏡面反射(Specular reflection)法とも呼ばれ、図1に示したように、皮膜が存在しない電位 E_0 における裸の表面の反射率 $R(0)$ を基準として皮膜生成に

* 東北大学助手；工学部金属工学科

** 東北大学助教授；工学部金属工学科

Modulated Ultraviolet-visible Reflection Spectroscopy:
Nobuyoshi Hara, Katsuhisa Sugimoto (Faculty of Eng.,
Tohoku Univ., Sendai)
1980年12月27日受理

伴う反射率変化 $\Delta R/R(=[R(d)-R(0)]/R(0))$ を測定する方法である。この方法で得られる $\Delta R/R$ は、皮膜の厚さ d が入射光の波長 λ に比べて極めて薄い ($d/\lambda \ll 1$) 場合には、界面の光学的パラメータを用いて次式のように表わすことができる⁽⁷⁾。

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_s = \frac{8\pi d \sqrt{\epsilon_1} \cos \varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right] \quad (2a)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_p = \frac{8\pi d \sqrt{\epsilon_1} \cos \varphi_1}{\lambda} \times \operatorname{Im} \left[\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \right) \left\{ \frac{1 - \epsilon_1 (1/\epsilon_2 + 1/\epsilon_3) \sin^2 \varphi_1}{1 - \epsilon_1 (1/\epsilon_1 + 1/\epsilon_3) \sin^2 \varphi_1} \right\} \right] \quad (2b)$$

ここで添字の s と p は入射面に垂直 (s) および平行 (p) な直線偏光を入射光として用いることを示す。また、 ϵ_1 は溶液の誘電率、 $\epsilon_2 (= \epsilon_2' - i\epsilon_2'')$ と $\epsilon_3 (= \epsilon_3' - i\epsilon_3'')$ はそれぞれ皮膜と金属素地の複素誘電率、 φ_1 は入射角であり、 $\operatorname{Im}[\ ]$ は $[\ ]$ 内の複素数の虚数部をとることを意味する。生成する皮膜が吸着層の場合には、式(2)中の d を単分子吸着層の厚さ d_{ad} と被覆率 θ の積 ($d_{ad} \cdot \theta$) で置き換えればよい。

式(2a, b) から明らかなように、 $\Delta R/R$ は皮膜の厚さあるいは吸着量に直接比例するので、特定の波長で $\Delta R/R$ の電位あるいは時間による変化を測定すれば皮膜の成長過程を知ることができる。また、式(2b) は高感度反射赤外分光法の基礎式と同じであり、金属の反射率が高く ($\epsilon_3 \gg \epsilon_1$)、皮膜の吸収が比較的小さい ($\epsilon_3 \gg \epsilon_2$) 場合には、 $(\Delta R/R)_p$ スペクトルは近似的に皮膜の吸収スペクトルを与えるという関係式を導くことができる⁽⁸⁾。しかし、この条件は可視・近紫外域では満たされない場合も多いので、 $\Delta R/R$ から ϵ_2' と ϵ_2'' のスペクトルを求めて解釈することが望ましい。 ϵ_2' と ϵ_2'' を求める方法としては、

(i) d を別の方法で求めておき、式(2a), (2b) を連立させて解く方法⁽⁹⁾

(ii) 反射に伴う光の位相変化 Δ を Kramers-Kronig 解析によって求め、 $\Delta R/R$ と Δ を連立させて ϵ_2' と ϵ_2'' を求める方法⁽¹⁰⁾

(iii) 種々の入射角で測定した $\Delta R/R$ から d , ϵ_2' および ϵ_2'' を同時に求める方法⁽¹¹⁾

などがある。

(2) エレクトロリフレクタンス (Electroreflectance, ER) 法

この方法は電位の交流変調によって生ずる反射率の変化を検出する方法である。得られる $\Delta R/R$ は R を決定している種々の光学的パラメータの電位微分変化量と関係しており、この点が DR 法とは異なる。

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial E} \right) \Delta E = \frac{1}{R} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_j'} \right) \Delta \epsilon_j' + \sum_{j=2}^3 \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_j''} \right) \Delta \epsilon_j'' + \left(\frac{\partial R}{\partial d} \right) \Delta d + \left(\frac{\partial R}{\partial \theta} \right) \Delta \theta \right\} \quad (3)$$

この式において、右辺第 1 項と第 2 項はエレクトロリフレクタンス (ER) 効果による反射率変化を意味している。ER 効果とは、電極/電解液界面の電場強度の変化によって金属や皮膜の電子状態が変化したり、電気二重層内のイオンと水分子の濃度および配向が変化することによって反射率が変わる現象である。

式(3)から明らかなように、ER 法で得られる $\Delta R/R$ には多数の因子が含まれ複雑であるが、実際の解析においては必ずしもすべての因子を考慮する必要はない。以下に、測定対象に応じた解析方法をいくつか述べることにする。

(i) 表面皮膜が存在しない場合

電気二重層の誘電率変化は、特別な金属/電解液の組合せ (Hg/HF⁽¹²⁾, Pb/KF⁽¹²⁾, Hg/NaF⁽¹³⁾) を除くとほとんどの場合無視できる ($\Delta \epsilon_1 \approx 0$)。したがって、 $\Delta R/R$ は金属素地の ER 効果 ($\Delta \epsilon_3'$, $\Delta \epsilon_3''$) によって決定される。金属の ER 効果の原因については未だ定説はないが、外部電場の作用する表面の極く浅い領域 (約 0.1 nm) における自由電子濃度の変化とエネルギーバンドの湾曲が主要な原因として考えられている⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽¹⁴⁾。金属の ER スペクトルは表面の状態に極めて敏感であり、電解液と接する金属表面層の光学的、電子的性質が電位やイオンの吸着によって微妙に変化する様子を捕えることができる。

(ii) 吸着層が存在する場合⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

Cu, Ag および Au などの金属電極では金属素地の ER 効果を無視できないが、Pt のように ER 効果による反射率変化が少ない金属では、 $\Delta R/R$ は主として吸着層の被覆率変化によって決定される。すなわち、 $\Delta R/R$ は次式で表わされるように被覆率の電位変化率 $d\theta/dE$ に直接比例する。

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dE} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial \theta} \right) \frac{d\theta}{dE} \quad (4)$$

したがって、吸着速度の電位依存性を容易に知ることができる。また、 $d\theta/dE$ と溶液中の吸着化学種の濃度との関係から、どのようなタイプの吸着が起こるか推定できる。

フェラデー吸着の場合には、式(4)は電極界面のフェラデーインピーダンス Z_f と次式によって関係づけられる⁽¹⁹⁾。

$$\rho = \frac{1}{R} \frac{dR}{dE} = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial \theta} \right) \frac{1}{N_s n F j \omega Z_f} \quad (5)$$

したがって、周波数を種々変えて $\Delta R/R$ を測定し、その実部 (変調交流と同位相の成分) と虚部 (90°位相のずれた成分) を複素平面上にプロットすれば、インピーダンスあ

† Thomas-Fermi のスクリーニング長さは 0.05~0.1 nm であるが、最近の研究では、静電場の影響は 1~2 原子層の深さまで及ぶと考えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。

るいはアドミッタンス軌跡と類似したエレクトロオプティカル伝達関数(ρ)軌跡が得られる。これを基に、吸着種の緩和挙動や拡散過程の関与の有無などを知らることができる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

以上のことは ER 法が吸着過程の動力学的解析に有用であることを示しているが、吸着層の光学的性質や配向状態はスペクトルを測定すれば知ることができる。吸着分子がエレクトロクロミズムを生ずる物質の場合には、測定される $\Delta R/R$ は二重層内の電場強度の変化によって起こる吸着層の光学的性質の変化($\Delta \epsilon_2'$, $\Delta \epsilon_2''$)によって決定される⁽²¹⁾。

(iii) 酸化皮膜が存在する場合⁽²²⁾

変調電圧の周波数が高く、かつその振幅が小さい場合には膜厚の変化は無視できる($\Delta d \approx 0$)。また皮膜が半導体の性質を有し、表面全体を覆っている時には金属素地の ER 効果もほとんど起こらない($\Delta \epsilon_3'$, $\Delta \epsilon_3'' \approx 0$)⁽²³⁾。したがって、 $\Delta R/R$ は主として皮膜の ER 効果($\Delta \epsilon_2'$, $\Delta \epsilon_2''$)によって決定される。 ϵ_2' と ϵ_2'' は皮膜構成物質に固有の吸収が起こるエネルギー付近で著しく変化するので、このエネルギー付近では $\Delta \epsilon_2'$ と $\Delta \epsilon_2''$ の変化も大きく、 $\Delta R/R$ スペクトルに特徴的な構造を生ずる。このようなスペクトルの性質を利用して、皮膜構成物質を同定することができる。

半導体性の酸化物薄膜でおおわれた金属の ER スペクトルは、皮膜表面の極く浅い領域(約 0.5 nm)の組成によって決定されることが明らかにされている⁽²³⁾。したがって、カソード還元法などによって皮膜を薄くしながら ER スペクトルを測定すれば、深さ方向の組成分析を行なうこともできる。

皮膜の被覆が不完全で、裸の金属面が部分的に露出している場合には、裸の金属表面で得られる ER スペクトルと皮膜で全面をおおわれた表面で得られるスペクトルの中間的なスペクトルが生じる^{(24)~(26)}。この場合、スペクトルの形は被覆率に依存して変化する。このことから、皮膜の形態あるいは被覆状態を知ることができる。

3. 測定装置および方法

現在までのところ測定装置の市販品はない。しかし、通常の光学測定で問題となる種々の誤差因子も反射率比を求めることによって大部分キャンセルされるので、手作りの装置でも十分満足な測定が行なえる。ただ、測定される反射率変化は DR 法では 0.1~5%, ER 法では 10^{-4} ~ $10^{-1}\%$ と極めて小さいので、正確な測定を行なうためには独特の工夫が必要である。

図 2 に、複光束式の高速波長走査分光光度計(Rapid scan spectrometer, RSS)を利用した DR スペクトル測定装置を示す⁽²⁷⁾。DR 法では比較的ゆっくり電位を変化

させて $I_0 R(0)$ (I_0 : 入射光強度)と $I_0 R(d)$ を測定するので、単光束式の装置では I_0 に時間的な変動があると誤差を生じる。したがって、図 2 に示した装置のように複光束式を用いた方がよい。この装置では、入射光の波長 λ を高速 ($26 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) でくり返し走査しながら、試料表面を反射した光の強度 A と参照光強度 B の比 $\log A/B$ ($=\log R$) と λ の関係をシグナルアベレジャーによって平均化して求めることができる。異なった 2 つの電位で $\log R$ vs. λ スペクトルを測定すれば $\Delta R/R$ スペクトルが得られる。RSS は波長分解能に劣るが、電位をくり返し変化させる必要がなく、測定時間を短縮できるという利点がある。また、シグナルアベレジャーを用いると、電位変化に対する $\Delta R/R$ の応答波形を記録することができ速い反射率の変化を検出できるので、水素の吸・脱着過程などの解析に有用である⁽⁶⁾。

ER 法では $I_0 \Delta R$ と $I_0 R$ を同時に測定するので、 I_0 のドリフトの影響はほとんど受けない。しかし、 $I_0 \Delta R$ の信号レベルは非常に低いので、信号の増幅方法に工夫を要する。図 3 にロックイン増幅器を用いた ER スペクトル測定装置を示す⁽²³⁾。ライトチョッパーの周波数 f_c に同調するロックイン増幅器(1)は $I_0 R$ を、変調電圧の周波数 f_m に同調するロックイン増幅器(2)は $I_0 \Delta R$ を増幅する。このうち $I_0 R$ は光電子増倍管の電源回路にフィードバックされ、ダイノード供給電圧の制御によって $I_0 R$ は常に一定に保たれる。したがって、ロックイン増幅器(2)の出力から直ちに $\Delta R/R$ を得ることができる。ロックイン増幅器を用いると変調交流電圧と同位相の成分と 90° だけ位相のずれた成分とを同時に得ることができるので、周波数を種々変えて測定を行えばエレクトロオプティカル伝達関数軌跡が求められる。背景光や光電子増倍管の暗電流が小さい場合には、 $I_0 R$ の検出には普通の直流増幅器を使用してもよい。ただ、この装置を DR スペクトルの測定にも利用するためには、ロックイン増幅器を用いた方が好都合である⁽²⁸⁾。

いずれの方法でもスペクトルの測定波長範囲は 200~800 nm であるので、連続光源として Xe ランプがよく用いられる。電解セルには、円筒形の光学セルを用いると入射角を変えることができるので便利である。ER 法においては、変調電圧の振幅は可能な限り小さくすべきである。また、変調周波数は感度と S/N 比の兼ね合いによって、数十 Hz に選ばれることが多い。

4. 応 用 例

2 章で述べた測定原理に基づいて、金属(Cu, Ag, Au, Hg, Pb など)の ER 効果、Au, Pt および Pd 電極上への種々のアニオンと有機化合物の吸着、Pt, Rh および Ir 電極上への水素の吸着、貴金属(Au, Pt, Pd)のアノード

図2 高速波長走査分光光度計を利用した微分反射率スペクトル測定装置⁽²⁷⁾. F: フィルター, M: 反射鏡, SM1, SM2: 球面鏡, G: ガルバノメーター鏡, GR: 回折格子, S1, S2: スリット, P: 偏光子, BS: ビームスプリッター, PMT: 光電子増倍管, HV: 高圧電源, WE: 試料電極, RE: 照合電極, CE: 対極.

図3 ロックイン増幅法を用いたエレクトロリフレクタンススペクトル測定装置⁽²³⁾.

酸化皮膜, 金属(Cu, Ag, Au, Pt)電極上への異種金属(Pb, Tl, Cd, Cu, Ag など)のカソード析出, および金属・合金の不動態皮膜など, 種々の電極表面現象の解

析に应用されている. これらの応用例の多くは, 既に McIntyre⁽⁵⁾⁽⁶⁾, Kolb⁽²⁹⁾, 高村⁽²⁾および著者ら⁽³⁰⁾によって解説されているので, ここではごく最近の研究状況を2, 3の例を挙げながら紹介するだけにとどめる.

(i) 金属のエレクトロリフレクタンス効果

単結晶の特定結晶面を用いて詳細な検討が行なわれるようになってきた^{(15)(31)~(38)}. その結果, ER スペクトルは電位によって著しく変化するのみならず, 結晶面および光の分極方向にも依存し, 結晶学的異方性および分極異方性があることなどが明らかにされている. アニオンの吸着が ER スペクトルの異方性に著しく影響することも判明している. これらの現象は表面層における“自由電子濃度の変化”⁽⁴⁾⁽⁵⁾や単純な“帯間遷移吸収端のシフト”⁽¹⁴⁾だけでは説明し切れないことから, 新しいモデルがいくつか提案されている. しかし, まだ定説はない.

(ii) 吸着層

アニオンおよび有機化合物の吸着層については、以前に高村ら⁽²⁾および Plieth ら⁽¹⁸⁾によって詳しく調べられている。ごく最近の例としては、Ag および Pt 電極上に吸着したローダミン B のエレクトロクロミズムを ER 法によって調べた研究⁽²¹⁾や、メルカプトベンゾチアゾールによる Cu の腐食抑制機構を反射分光法によって調べた研究⁽³⁹⁾などがある。その他に、Pt 電極上への水素の吸着に関する詳しい検討が DR 法を用いて行なわれており、4 あるいは 5 種類の結合状態の異なる吸着水素が存在することが推定されている⁽⁴⁰⁾。

(iii) 異種金属析出層

変調反射分光法はアンダーポテンシャル析出した異種金属吸着原子層の光学的性質や結合状態を知るための手段として非常に有効であり、多くの研究が行なわれている⁽²⁹⁾。

図 4 に、 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中において Pt 電極上に Cu 原子がアンダーポテンシャル析出する際の DR スペクトルの被覆率 θ による変化を示す⁽²⁷⁾。この図のスペクトルは平均膜厚 ($d_{ad} \cdot \theta$) で規格化して示してあるので、もし吸着 Cu 原子層の光学的性質が θ によって変化しなければ、スペクトルの強度も θ によらず一定になることが予想される(式(2)参照)。しかし、実測されたスペクトルの強度は θ に依存しており、特に $\theta=0.6$ を境として急激に変化する。またこれらのスペクトルは、

図 4 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{CuSO}_4$ 溶液中において Pt 電極上にカソード析出した Cu 原子層の微分反射率スペクトルの被覆率 θ による変化⁽²⁷⁾。点線はバルクの Cu の光学定数を用いてモデル計算したスペクトル⁽³²⁾を示す。 $\varphi_1 = \pi/3 \text{ rad}$ (60°)，p 偏光。

バルクの Cu の光学定数を用いてモデル計算したスペクトル⁽³²⁾とはピークの位置も形も異なっている。したがって、吸着 Cu 原子層の光学的性質はバルクの Cu とは全く異なっていることがわかる。 $\theta=0.6$ 付近におけるスペクトル強度の変化は、吸着原子間の相互作用が強くなることによって吸着原子層の構造が変化するためと考えられている。得られた DR スペクトルから、 ϵ_2' および ϵ_2'' スペクトルを求め、吸着原子層の電子状態についても検討されている。

その他の最近の研究例としては、単結晶 Cu(111) 上へ析出した Ag 層の光学的性質の膜厚による変化と析出形態を ER 法を用いて調べた研究⁽⁴¹⁾、Ag(111) 上への Pb の析出に関する研究⁽⁴²⁾などが挙げられる。

(iv) 不動態皮膜

不動態皮膜分析への応用も、最近活発に行なわれるようになってきた。過去 3, 4 年間に、Cu⁽⁴³⁾、Ti⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾、Fe^{(22)(46)~(50)}、Cr⁽²²⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾、Co⁽⁵¹⁾ および Mo⁽²⁶⁾ などの純金属の他、Fe-Cr 合金⁽²²⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾、Fe-Cr-Ni 合金⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾ および Cu-Zn 合金⁽⁵²⁾ などの実用合金の不動態皮膜を ER 法を用いて分析した研究が報告されている。DR 法も Ni⁽¹¹⁾ と Cu⁽⁵³⁾ の不動態皮膜の分析に応用されている。

不動態皮膜を構成する酸化物の中には、未だに分光学的性質が明らかにされていないものも多い。そのため、得られたスペクトルから直接、皮膜構成酸化物を正確に同定することは難しい。しかし、あらかじめ組成既知の酸化物を不動態皮膜と同程度の厚さで作製し、標準スペクトルを測定しておくことで容易に分析ができる。

図 5 に、Pt 板上に形成した Co の種々の酸化物およびオキシ水酸化物の ER スペクトルを示す^{(51)†}。図から明らかなように、スペクトルの形およびピークやトロフの位置は化学組成に依存して著しく変化している。

図 6 に、pH 8.5 のホウ酸緩衝液中における純 Co の ER スペクトルの電位による変化を示す⁽⁵¹⁾。1 次不動態域 ($-0.4 \sim 0.1 \text{ V}$)、2 次不動態域 ($0.2 \sim 0.6 \text{ V}$) および過不動態域 ($> 0.7 \text{ V}$) におけるスペクトルは各々異なった特徴を有しており、各領域で生成する皮膜の化学組成が異なっていることが良くわかる。これらのスペクトルを図 5 に示した標準スペクトルと比較することによって、2 次不動態皮膜中には Co_3O_4 、過不動態皮膜中には CoOOH が存在することが直ちにわかる。一方、1 次不動態域で得られたスペクトルの形はいずれの酸化物、オキシ水酸化物のスペクトルの形とも一致しない。しかし、DR スペクトルの測定によって 1 次不動態皮膜の光学定数のスペクトルを求めた結果、この皮膜は非化学量論組成の Co (II) 酸化物 (Co_{1-y}O) であることが推定された。カソード

† アンダーポテンシャル析出とは、金属の析出反応 ($\text{M}^{2+} + ze^- \rightarrow \text{M}$) の平衡電位より貴な電位で異種金属 M の吸着層が形成される現象である⁽²⁹⁾。

†† 典型的なスペクトルだけ示したが、同一酸化物でも電位が変わるとスペクトル構造は変化する⁽⁵¹⁾。

図5 Pt 基板上の Co 酸化物および Co オキシ水酸化物薄膜のエレクトロフレクタンズスペクトル⁽⁵¹⁾。( )内は皮膜の厚さを示す。 $f_m=20$ Hz, $\Delta E=100$ mV_{p-p}, $\varphi_1=\pi/3$ rad (60°), p 偏光。

図6 pH 8.5 のホウ酸緩衝液中における純 Co のエレクトロフレクタンズスペクトルの電位による変化⁽⁵¹⁾。 $f_m=20$ Hz, $\Delta E=100$ mV_{p-p}, $\varphi_1=\pi/3$ rad (60°), p 偏光。

還元の際のスペクトル変化から、皮膜の層構造の解析も行なわれている。

この例から明らかなように、皮膜の定性分析は正確に行なえるようになってきた。今後の課題は皮膜組成の定量法を確立することにあると思われる。既に、Fe-Cr 合金の不動態皮膜中の Cr 量を検量線法を用いて定量する試みがなされている⁽⁵⁴⁾。

変調反射分光法はハロゲンイオンによる孔食誘導過程における不動態皮膜の状態変化を捕えることにも有用である⁽⁵⁵⁾。顕微鏡測光法を利用した顕微変調反射分光法の開発によって、局部腐食における皮膜の変質過程の究明や、多相合金上の不動態皮膜の微視的組成分析も可能になるものと期待される。

5. おわりに

変調反射分光法を用いた金属/水溶液界面の状態分析について概説した。この方法の特徴は比較的簡単な測定で表面の状態に関する多くの情報が得られる点にある。測定対象によっては分子、原子のレベルまで掘り下げた研究が可能である。金属/水溶液界面の関与する現象は極めて多く、本文中に述べた応用分野以外にもこの方法の特徴を生かせる研究対象は沢山あるように思われる。もちろん、この方法にも光学的手法につきものの欠点はいくつかあるし、対象によっては結果の解釈が難しいこともある。しかし、このような欠点や難点のうち多くのものは、別種の *in-situ* 測定法を併用することによって解決できるように思われる。

文 献

- (1) *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol.9, Ed. by P. Delahay and C.W.Tobias, John Wiley and Sons, New York, (1973).
- (2) 高村 勉：分子レベルからみた界面の電気化学，化学総説，No.7，日本化学会編，東大出版会，(1975)，167；電気化学，43(1975)，62；日本金属学会会報，15(1976)，23；金属表面技術，27(1976)，167；表面，17(1979)，48。
- (3) D.E.Aspnes： *Handbook on Semiconductors*, Vol.2, Ed. by M.Balkanski, North-Holland, Amsterdam, (1980)，111。
- (4) J.D.E.McIntyre： *Surf. Sci.*, **37**(1973)，658。
- (5) J.D.E.McIntyre：文献(1)，p 61。
- (6) J.D.E.McIntyre： *Optical Properties of Solids-New Developments*, Ed. by B.O.Seraphin, North-Holland, Amsterdam, (1976)，555。
- (7) J.D.E.McIntyre and D.E.Aspnes： *Surf. Sci.*, **24**(1971)，417。
- (8) 末高 治：日本金属学会会報，18(1979)，518。
- (9) D.M.Kolb and J.D.E.McIntyre： *Surf.Sci.*, **28**(1971)，321。
- (10) K. Naegle and W. J. Plieth： *ibid.*, **61**(1976)，504。
- (11) T.Ohtsuka, K.Schoner and K.E.Heusler： *J. Electroanal. Chem.*, **93**(1978)，171。
- (12) A.Bewick, F.A.Hawkins and A.M.Tuxford： *Surf. Sci.*, **37**(1973)，82。
- (13) A. Bewick and J. Robinson： *J. Electroanal. Chem.*, **71**(1976)，131。
- (14) W. J. Anderson and W.N.Hansen： *ibid.*, **47**(1973)，229。
- (15) T.E.Furtak and D.W.Lynch： *ibid.*, **79**(1977)，1。
- (16) R.Kötz and D.M.Kolb： *Surf. Sci.*, **91**(1980)，489。

- (17) W.J.Plieth : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **77** (1973), 871.
- (18) W. J. Plieth and G. Schaefer : Surf. Sci., **37** (1973), 67.
- (19) R. Adzic, B. Cahan and E. Yeager : J. Chem. Phys., **58** (1973), 1780.
- (20) R. Adzic, E. Yeager and B. D. Cahan : J. Electrochem. Soc., **121** (1974), 474.
- (21) W. J. Plieth, P. Gruschinske and H. -J. Hensel : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **82** (1978), 615.
- (22) N. Hara and K. Sugimoto : J. Electrochem. Soc., **126** (1979), 1328.
- (23) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 992.
- (24) A. G. Akimov, I. L. Rozenfel'd and M. G. Astaf'ev : Elektrokhimiya, **12** (1976), 570.
- (25) A. G. Akimov, M. G. Astaf'ev and I. L. Rozenfel'd : ibid., **13** (1977), 1493.
- (26) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 1312.
- (27) D. M. Kolb and R. Kötz : Surf. Sci., **64** (1977), 698.
- (28) J. D. E. McIntyre and D. M. Kolb : Symp. Faraday Soc., **4** (1970), 99.
- (29) D. M. Kolb : *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 11, Ed. by H. Gerischer and C. W. Tobias, John Wiley and Sons, New York, (1978), 125.
- (30) 原 信義, 杉本克久 : 防食技術, **26** (1977), 145.
- (31) R. Kötz and H. J. Lewerenz : Surf. Sci., **78** (1978), L233; **97** (1980), 319.
- (32) D. M. Kolb : J. Physique, **38** (1977), C5-167.
- (33) T. E. Furtak : ibid., **38** (1977), C5-233.
- (34) R. Kötz and D. M. Kolb : Z. Phys. Chem. NF, **112** (1978), 69.
- (35) R. Kofman, P. Cheyssac and J. Richard : Surf. Sci., **77** (1978), 537.
- (36) C. Hinnen, C. Nguyen Van Huong, A. Rousseau and J. P. Dalbara : J. Electroanal. Chem., **106** (1980), 175.
- (37) C. Nguyen Van Huong, C. Hinnen and J. Lecoœur : ibid., **106** (1980), 185.
- (38) K. -M. Ho, B. N. Harmon and S. H. Liu : Phys. Rev., **44** (1980), 1531.
- (39) M. Ohsawa and W. Suëtaka : Corr. Sci., **19** (1979), 709.
- (40) F. C. Ho, B. E. Conway and H. Angerstein-Kozłowska : Surf. Sci., **81** (1979), 125.
- (41) R. Kötz and D. M. Kolb : ibid., **97** (1980), 575.
- (42) T. Takayanagi, D. M. Kolb, K. Kanbe and G. Lehmpfuhl : ibid., **100** (1980), 407.
- (43) W. Paatsch : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **81** (1977), 645; J. Physique, **38** (1977), C5-151.
- (44) G. Blondeau, M. Froelicher, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff and V. Jovancicevic : J. Physique, **38** (1977), C5-163.
- (45) G. Blondeau, M. Froelicher, V. Jovancicevic and A. Hugot-Le Goff : Surf. Sci., **80** (1979), 151.
- (46) A. G. Akimov, I. L. Rozenfel'd and M. G. Astaf'ev : Zash. Met., **12** (1976), 167.
- (47) A. G. Akimov, M. G. Astaf'ev and I. L. Rozenfel'd : ibid., **12** (1976), 321.
- (48) D. J. Wheeler, B. D. Cahan, C. T. Chen and E. Yeager : *Passivity of Metals*, Proc. 4th Int. Symp. on Passivity of Metals, Ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger : The Electrochem. Soc., New Jersey, (1978), 546.
- (49) 原 信義, 杉本克久 : 防食技術, **27** (1978), 402.
- (50) A. G. Akimov, M. G. Astaf'ev and I. L. Rozenfel'd : Zash. Met., **15** (1979), 557.
- (51) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 915.
- (52) A. G. Akimov : Elektrokhimiya, **16** (1980), 117.
- (53) C. W. Shanley, R. E. Hummel and E. D. Verink, Jr. : Corr. Sci., **20** (1980), 467, 481.
- (54) 原 信義, 杉本克久 : 日本金属学会シンポジウム講演予稿集, (1979・10月), p. 102.
- (55) W. Paatsch : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **77** (1973), 1895.