In situ 赤外分光測定法の実際 (1) 光学調整のコツ

A technical guide for in situ infrared absorption spectroscopies (Part 1)

北村 房男

Fusao Kitamura

Fundamental technical aspects for in situ infrared absorption spectroscopic measurements are described. Some of the know-how or skillful points for optical arrangements for external reflection spectroscopies with practical examples are introduced.

はじめに

in situ 赤外分光法は電極反応解析、とくに反応中に電極表面に生成する吸着種などを検出するのに有用な手法である。当初は溶液のスペクトル取得法として利用されていた ATR 法などの内部反射法が電気化学系に採用されていたが、その後、ウィンドウに電極表面を押し付けて溶液の薄層を形成させる外部反射法が開発され、盛んに用いられるようになった。近年では表面増強赤外分光法の発展により、再び ATR 配置による測定が行われるようになってきている。

電気化学測定用の赤外分光器、あるいは専用のアクセサリというのは残念ながら市販されていない。従って光学系を自作するか、もしくはメーカーに特注で作ってもらわなければならない。その際、光学配置のちょっとした違いによっても、得られるスペクトルには大きな差が出てしまう。また、電位の印加方法など、電気化学系に固有の問題もある。こうした「ちょっとした気遣い」は測定上大変重要であるにもかかわらず、どの解説書にも書かれていない。そこで本稿では、筆者がこれまで実際に経験した事例をもとに、「測定のコツ」を紹介してみようと思う。これから赤外分光測定をやってみようという方々の一助となれば幸いである。

外部反射法と内部反射法

in situ 赤外分光でよく利用されているのが、作用極表面を赤外窓に押し付けてその間に溶液の薄層を形成させる、外部反射型の分光電気化学セルである（図1）。このタイプのセルでは、作用極としてさまざまな電極材料を利用することが可能である。しかしその一方、溶液相の厚みがマイクロメートル程度にまで薄くなるため、物質移動が著しく阻害されたり、セルの時定数が大きくなるデメリットも有する（物質移動を促進するため、フロー型のセルも開発されている）。これに比べて薄層構造を必要としない内部反射法では、こうした溶液相に関わる諸問題が解消される。そのかわりに、作用極を蒸着膜などの厚さ数十ナノメートル程度の薄いフィルム状としなければならぬので、使える電極材料も限られてしまう。いずれも一長一短があり、場合によって使い分ける必要がある。本稿では、外部反射法の場合に限って話を進める。

東京工業大学大学院総合理工学研究科
(〒226-8502 横浜市緑区長津田町 4259 G1-6)

Corresponding author : Department of Electronic Chemistry, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 G1-6, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8502, Japan

図1 内部反射配置(a) と外部反射配置(b).

外部反射法における測定は、いわゆる**赤外高感度反射法**の原理に基づいて行なわれる¹⁾。金属など、一般に光をよく反射する表面に赤外光を入射する場合、その入射角が大きくなるほど表面に形成される定常電場が強くなるため、測定感度が向上する。気相系の場合には、80°~85°といった非常に大きな入射角が利用される。しかし、電気化学系の場合にこのような大きな入射角を用いるのは却って不利である。それは第一に、溶液相を通過する光路が長くなるため、その間の赤外光吸収によりエネルギー損失が著しくなること、第二に、プリズムと溶液の界面で反射される成分が大きくなり、バンド形状が歪みやすくなることである。特に後者についてはよく注意していないと気付かないことが多い(後述)。最適な入射角は、用いるウインドウ、使用する電解液(それに電極材料)の屈折率により決めなければならない。

電極 | 溶液界面に入射する赤外光の角度は、溶液 | ウインドウ界面における光の屈折によって決まる(図2)。これは、**Snell**

図2 界面での光の反射と透過.

の法則を使って見積もることができる。

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

ここで n_1 , n_2 はそれぞれ媒質1 および媒質2の屈折率である。たとえば、 CaF_2 ($n_1=1.4$) を窓材とし、水溶液($n_2=1.33$)を用いる場合、 θ_1 に対し θ_2 は表1のように変化する。これより、 θ_1 が小さいときには θ_2 はあまり変化しないが、 θ_1 がある程度大きくなると θ_2 は急激に大きくなる。 CaF_2 ウインドウの場合、入射角 60°~65°がよく利用されるが、このときの電極表面への入射角は表1より 65°~72°程度となる。一方 $\theta_1 > 71.8^\circ$ とすると $\theta_2 > 90^\circ$ となり、プリズム底面で全反射が起こるため光は溶液中に全く進入できなくなる。従って、こうした入射角では電極表面の情報を得ることは出来ない ($\theta_2 = 90^\circ$ となるときの θ_1 を**全反射角**という)。

表1 CaF_2 ウインドウ | 水溶液界面における光の屈折

ウインドウへの入射角 $\theta_1 / ^\circ$	水中での屈折角 $\theta_2 / ^\circ$ (≡電極表面への入射角)
30	31.8
40	42.6
50	53.7
60	65.7
65	72.6
70	81.6
71.8	90

外部反射法ではウインドウ→溶液→電極表面→溶液→ウインドウの順に赤外光が透過するので、必然的に溶液相の情報も含まれることになる。表面吸着種の挙動を調べたい場合、これが邪魔になることが多い。両者をどのように区別すればよいのか？これは時として非常に難しい問題であり、これについてはまた稿を改めて述べたいと思う。

ウインドウの形状と大きさ

外部反射法では電極表面に対して斜めから光を入射し、反射されてくる光を斜め方向から取り出す。平面型のウインドウを用いると、光の一部は空気 | ウインドウ界面でも反射されるため、肝心の電極表面まで光が有効に届かなくなってしまう。さらに困ったことには、この無関係な反射光が検出器と一緒に入ってくるために、ダイナミックレンジが著しく狭められてしまう。

このような事態を防ぐには、光がウインドウ面になるべく垂直に入射あるいは出射するよう、ウインドウの形状を台形型とすることである（図3(b)）。半円柱型のウインドウを用いるのも一法である。窓材として使用される代表的なものを表2に示した。これらのうち、 CaF_2 は水と屈折率が近いいため使いやすく、無害で比較的安価であるためお勧めの窓材である（ただし低波数側のカットオフは 1000 cm^{-1} 付近である）。

次にウインドウの大きさであるが、これは測定に用いる作用極の直径（それにセルの構造）を基準に考えればよい。たとえば筆者のところでは、直径1 cmの円盤電極を作用極とする場合、台形の底面が2 cm四方程度のものを使用している。ちなみに厚みは1 cm程度もある。 CaF_2 や BaF_2 など透過率のよい材料の場合は厚くても構わないが、Siなどの場合はあまり厚くしないほうがよい。

図3 ウインドウの形状と各部での光の反射。(a) 平板型、(b) 台形型。

表2 in situ 赤外分光でよく用いられる窓材の種類とその特徴

窓 材	特 徴
CaF_2	無色透明。屈折率 1.40 (at $5\text{ }\mu\text{m}$) が水と近く、溶解性も低いいため使いやすい。ただし酸性溶液中では曇りやすい。有機溶媒にも使える。透過率良好。実用上のカットオフは 1000 cm^{-1} 。比較的安価。
BaF_2	無色透明。低屈折率 (1.46 at $2.6\text{ }\mu\text{m}$) で使いやすいが、 CaF_2 よりも若干水に溶けやすく、酸にも弱い。透過率は良好。カットオフは 750 cm^{-1} 。 CaF_2 よりも高価。

Si	不透明で金属光沢を有する。屈折率は 3.42 (at 5 μm) と大きいので、外部反射法では使いにくい。ただし水への溶解性は低く、測定領域も広い (10000-700 cm^{-1})。表面が酸化されやすく、それによる吸収が 1200 cm^{-1} 近辺に現れるので注意。最近では表面増強赤外分光測定用によく利用される。
Ge	Si と似た特徴を持つ。毒性がある。Si より脆く、衝撃に弱い。屈折率は 4.01 (at 5 μm)。
ZnSe	橙黄色透明で重たい結晶。高屈折率 (2.40 at 10 μm) で、やはり外部反射窓としては使いよい物ではないが、測定領域が広く ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$)、水への溶解性も低い。毒劇物。
KRS-5	ヨウ化タリウムと臭化タリウムの赤色混晶。比較的やわらかい。毒性がある。水への溶解性は低い。透過率はあまり良くないが、測定領域下限が 200 cm^{-1} と広い。外部反射法ではほとんど用いられない。屈折率は 2.37 (at 10 μm)。
NaCl, KCl, KBr	屈折率は 1.49 at 11 μm (NaCl)、1.52 at 11 μm (KBr) と小さく、無色透明で測定領域も広いので優れているが、水に溶けるため、もっぱら非水溶媒系の測定に用いられる。

ウインドウへの電極の押し付け

台形ウインドウの両斜面および底面は鏡面に研磨する。電気化学測定では、溶液に長時間触れるうちに材料が少しずつ溶解してしまう。このため（乱暴な言い方をすれば）、表面はいわゆる光学研磨のレベルの平滑仕上げでなくともよい。ただし、赤外線乱反射を防ぐためにマイクロメーター以下の平滑性を有していたほうがよい。

さて、研磨したウインドウ底面に電極表面を押し付けるようにして溶液の薄層を形成し、スペクトルの測定をおこなうわけだが、その密着性によっても得られるスペクトルの質は異なってくる。平面性のよい作用極では、押し付けたときに電極中央部に大きなニュートンリングが観察される。実験を繰り返しているうち、再研磨によって電極の表面がドーム状になってくると、一点でしかウインドウと接触しなくなるために周辺部の溶液層の厚みが大きくなり、吸着種のシグナルが弱くなることがある。このような状況は、シングルビームスペクトルを見れば直ちに判断できる（後出の図6を参照）。

また、測定中は電極とウインドウ間の距離を一定に保つようにしないと、スペクトルのベースラインが大きく傾く原因となる。一旦押し付けたらもとに戻らないよう、ネジなどを利用してバックラッシュを防ぐことが肝要である。

光学系の良し悪し

in situ 測定での光学系設計の基本は、

シンプルが一番！

である。よけいな光の引き回しは赤外光のエネルギーの損失を招き、また結像を歪ませるものとなる。図4は筆者の研究室で使用している光学系の模式図である。分光器

図4 横型の光学配置の一例。

本体から取り出した赤外光（この場合は平行光）は、放物面鏡（M1）によって集光され、偏光子を通過してセルに至る。電極表面で反射された光は楕円面鏡（M2）により検出器（MCT 検出器）の素子上に結像される。もし分光器から出てくる光が集光性のあるものであれば M1 が省略でき、光学系はさらにシンプルなものとなる。光路長を短くすることには、大気中の水蒸気や二酸化炭素による妨害を少なくするメリットもある。さらにより方法は、光学系全体を外気とは遮断されたボックスの中に収め、内部を乾燥空気で満たすことである。これにより、かなり質のよいスペクトルが得られるようになる。

横型と縦型の光学系

一般に、光路を水平面内に引き回すやり方（以降これを横型光学系と呼ぶ）のほうだが、自由度が大きく光学調整が行ないやすい。ただし、電気化学セル中で作用極が横を向くので、脱気の際に気泡が除きにくい、セルの構造が複雑になる等の使いづらい面もある。一方、鉛直面内で光を引き回す縦型の光学系では、作用極を下に向けられるので一般の電気化学測定と同じ感覚で

扱える。ただし、光軸合わせなどがしづらくなる面も出てくる。

光学調整のコツ

画面上にリアルタイム表示されるインターフェログラム（干渉波形）を見ながら光学調整を行なう場合、光路に沿って、光源に近いほうから順番に調整してゆくのの基本である。各ミラーの中心に光が入射しているか、光を折り曲げる角度を大きくしすぎてはいないか、焦点距離は？などに注意しながら順番に調整する。この場合の調整の目安は、センターバースト（干渉波形の最大部分）のエネルギーが最も大きくなるようにすることであるが、そればかりに気を取られていてはならない。時にはインターフェログラムだけでなく、シングルビームスペクトルも見ながら調整したほうがよい場面もある。以下にその例を示す。

入射角・出射角とスペクトル形状

先に、ウインドウに対しなるべく垂直に赤外光を入射するのがよいと述べたが、実際の赤外光は角度分布をもっているので、中心部では垂直に近くても、周辺部ではずれてしまい、完全に垂直入射とすることは不可能である。この“周辺部”の寄与が大きくなりすぎると、よいスペクトルが得られなくなってしまう。

たとえば、出射角の小さい成分が多く検出器に入ると、低波数側のエネルギーが高波数側に比べて大きくなる（図5(a)）。この場合、高波数側の測定感度が落ちる。一方、図5(c)のように出射角の大きい成分が優勢となると、逆に高波数側が大きくなってしまう。

また、入射角を大きくするとウインドウ底面における反射が強くなって電極表面にまで光が届かなくなることが多い。これをチェックするには、同じ配置において電

図5 ウィンドウ（エッジ角 60° ）からの赤外線の出射角と得られるシングルビームスペクトル（P 偏光）。(a) $<60^\circ$ 、(b) $\approx 60^\circ$ 、(c) $>60^\circ$ 。

極をウィンドウから引き離してみることである。図6の点線のように、十分引き離しているにもかかわらず、ある特定の波数領域だけ光が戻ってくるようなときは、ウィンドウ底面において全反射が起こっている証拠である（当然、その領域のスペクトルデータの信頼性は失われる）。こうしたことは、シングルビームスペクトルを確認しながらでないと、なかなか分からない。

溶液層厚さとスペクトル形状

溶液層の厚みが大きくなると、溶媒の吸収が強くなりすぎて表面種に対する感度が落ちる。たとえば水溶液の場合、シングルビームスペクトルには水分子のOH伸縮振動と変角振動のブロードなピークがそれぞれ $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ 付近と 1650 cm^{-1} 付近

図6 ウィンドウと電極間の溶液相のが薄い場合（実線）と比較的厚い場合（破線）、および電極を完全に引き離した場合（点線）に得られるシングルビームスペクトル（P 偏光、入射角 60° ）。

に現れるが、バンドの先端部が完全にエネルギーゼロになっているような場合は溶液層が厚すぎる（図6破線）。もちろん、このような場合でもスペクトル測定が出来ないことはないが、たとえば白金に吸着した一酸化炭素のバンド（水による影響の少ない 2000 cm^{-1} 付近の波数領域に現れる）を観察していると、同じ吸着量であっても、水層の厚みが変わただけでその吸収強度が違って見える。表面種に対する感度が低くなる代わりに、溶液層内に存在する種（主に溶媒）の信号は強く現れてくる。電極反応により生成し、溶液層内に滞留する化学種を捉えることが目的の場合は、好都合かもしれないが。

（つづく）

文献

- 1) F. Kitamura, *Rev. Polarography*, **46** (1), 17 (2000).