反射分光法による電極表面過程ダイナミクスの測定

相 樂 隆 正

Measurements of Dynamics of Electrode Surface Processes Using *In Situ* Reflectance Spectroscopies

Takamasa SAGARA

Received March 25, 1998; Accepted April 20, 1998

Spectroelectrochemical studies of the dynamics of electrode surface processes using reflectance spectroscopies are reviewed. Described in detail is the kinetic investigation of redox reactions of surface-confined species using potential-modulated UV-vis reflectance (electroreflectance, ER) spectroscopy. The kinetic data were treated on a basis of experimental confirmation that the ER signal due to a redox reaction is directly proportional to the amount of the redox species interconverted between two different oxidation states. A recent development of time-resolved IR reflection spectroscopy and its applications are also briefly cited. The importance of tracking the dynamics by using the spectroscopic signals is emphasized.

1 緒言

電極の表面で起こる過程の速度論的理解は、平衡論的理解とともに極めて重要である。電極電位と電流・電荷量・界面容量との関係を時間の関数として測定すれば、電極表面での動的過程を追跡することができる。しかし、これら巨視的物理量と時間との関係からだけでは動的過程の分子・原子レベルでの理解は難しい。

電気化学的測定法に分光学的測定法を同時に組み合わせた測定を分光電気化学測定という¹⁾。電極系が平衡状態あるいは定常状態にあるときの分光電気化学測定から静的状態での分子種の同定や分子構造・分子配向の解析などが可能である。さらに、分光電気化学測定を時間の関数として行えば、分光シグナルを用いて電極表面での動的過程を分子・原子レベルで追跡することが可能になる。

動的過程を測定するためには電極系を必然的に平衡からずらすことになるが、さらに分光測定のために光を照射することにより系に新たな摂動が与えられることになる。光照射下では、光と電極/溶液界面系とは熱的平衡状態にある

訳ではないが、両者の相互作用による系の乱れが無視できれば（あるいは無視できなくても定量的に評価できれば）、測定用の光の入射によって乱されていない被測定系（あるいは乱れ方を把握できる状態の被測定系）を観測できるため、同時測定した電気化学測定結果と直接対比して動的過程を理解することが可能である。

本稿では、反射分光測定に絞って電極表面過程ダイナミクスの測定の新展開を述べる。

2 動的反射分光測定

種々の分光電気化学測定法を用いて電極表面の動的変化を追うことができる。外部反射光学配置での紫外・可視反射分光法は、溶液の光吸収や電極表面での光散乱が大きい場合や基板の反射率が極端に低い場合を除けば、電極の材料や配置に大きな制限がない、という特徴を持っており、適用範囲が広い。赤外分光測定を外部反射配置で行う場合、溶媒の大きな吸収が問題になるため、溶液相を薄層にせざるを得ず、動的過程の測定は困難である。しかし、内部反射光学配置で、さらに表面増強赤外吸収 (SEIRA) 現象を利用すれば高感度に動的過程を測定することが可能である^{2,3)}。紫外・可視域では、適切な電位摂動等を用いることにより、電極表面での動的過程のみをバルクの応答と識別して高感度に測定することが可能である⁴⁾。SEIRAを用い

長崎大学工学部 (〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14) Department of Applied Chemistry, Nagasaki University (1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan)

Key words: Reflectance spectroscopy; Dynamic electrode process; Electroreflectance spectroscopy; Time-resolved IR spectroscopy

た測定では、電極が Au, Ag, Cu の微粒子集合薄膜に限定されるが、増強現象そのものが表面のごく近傍に限られるという特徴がある^{2,3)}。

以下には、電位変調紫外・可視反射分光法 (Electroreflectance Spectroscopy, 略して ER 法と呼ぶ) による電極表面過程ダイナミクスの測定について述べた後、赤外反射分光法による時間分解測定の新展開に触れる。

3 電位変調反射分光法, 特に ER 法

電極電位 (E) を交流波形で変調した電極に光を入射し、反射光の強度を測定する方法を電位変調反射分光法と呼ぶ。用いる電位変調波形は

$$E = E_{dc} + E_{ac} = E_{dc} + \text{Re}[\Delta E_{ac} \exp(j\omega t)] \quad (1)$$

で表される。ここで、 E_{dc} は直流電位 (変調の中心電位) であり、 Re は後に続く項の実数部をとることを意味し、 ΔE_{ac} は振幅、 j は虚数単位、 ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$, f は変調周波数)、 t は時間である。波長 λ の入射光の反射率が電位変調 E_{ac} により変化するとき、反射光強度は直流成分 (I_{dc}) と変調に応答した交流成分 (I_{ac}) との和になる。両成分を同時測定し、 I_{ac} の基本周波数 (f) 成分を I_{dc} で割った値は、 E_{ac} に応答した反射率変化の f 成分 R_{ac} を直流反射率 R_{dc} で規格化した値 R_{ac}/R_{dc} (便宜的に $\Delta R/R$ と書く) に等しい。 I_{ac} の f 成分はロックインアンプを用いて測定できる。電位変調反射応答の原因となる電極界面の光学的性質の変化は、酸化還元反応や様々な非フラーデー過程によって引き起こされる。これらの過程の速度は無限大ではなく、また高い f ではセルの時定数の影響を強く受けるため、 R_{ac} の位相は E_{ac} からずれる。位相のずれを ϕ とすると、 $\Delta R/R$ は、位相に遅れがない実数成分 ($\Delta R/R$)_{real} = $\Delta R_{ac} \cos \phi / R_{dc}$ と、位相が 90° 遅れた虚数成分 ($\Delta R/R$)_{imag} = $-\Delta R_{ac} \sin \phi / R_{dc}$ とを持つ (ΔR_{ac} は R_{ac} の振幅)。従来は $\Delta R/R$ の ΔR として単に振幅をとることが多かったが、位相弁別して実数・虚数両成分を同時測定することにより速度論的情報も得られるようになった。

紫外・可視光を入射光とした電位変調反射分光法が ER 法であり、その測定法および理論的背景などについては参照すべき総説^{4,9)}がある。筆者らが用いている装置 (文献 4 に詳述されている) では、反射率が高い電極なら ER 応答 ($\Delta R/R$) を 10^{-5} の感度で測定することが十分可能であり、また、モル吸光係数が $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) の分子の 0.2 ML (ML = monolayer) の

吸着層の酸化還元過程および 0.01 ML 相当量の吸脱着過程を測定できる感度がある。電極基板からの反射応答が λ にあらわに依存しないとき、酸化還元反応による ER 応答への二重層充電過程の影響は ϕ に対しては無視できないが、スペクトルに対しては小さい。このため、サイクリックボルタモグラム (CV) では二重層充電電流に埋もれて見えない酸化還元反応が ER 応答として明瞭に観測できることもある¹⁰⁾。筆者らの装置では、350–900 nm の範囲で、入射角 $30\text{--}75^\circ$ または垂直入射で、必要に応じて偏光を用いた測定が可能になっている。

電位変調分光法の適用は化学的に可逆な過程に限られるが、変調に同期しない応答やランダムなノイズは除去できるため、 E_{ac} に応答した変化のみを選択的にかつ直流測定よりも高感度に観測できること、および速度論的情報を得られることが特長である。

電位変調法は赤外反射分光法でも従来から用いられている。電位変調赤外高感度反射分光法については文献 11、12 を参照されたい。

4 ER 応答の意味

ER 測定では、 λ や入射角、偏光状態のほか、 E_{dc} 、 ΔE_{ac} 、 f をパラメータとして測定を行うことができ、 $\Delta R/R - \lambda$ プロット (ER スペクトル, ERS) だけでなく $\Delta R/R - E_{dc}$ プロット (ER ボルタモグラム, ERV) や $\Delta R/R - f$ プロットを得ることができる。

不可逆吸着種の酸化還元反応による ER 応答は、電位変調による還元体の存在割合の変化の結果、電極界面領域の光学的性質が変化することに起因する。酸化体 (Ox) – 還元体 (Red) の二つの酸化状態間の相互変換による吸収スペクトルの変化だけを考えればよいなら、ERS は Red と Ox の差吸収スペクトルに対応すると予想できるが、この単純化がいつも正しいとは限らない。

吸着層の光学的性質の変化は、複素屈折率の変化に他ならない。電極基板や吸着層近傍の溶液相の光学定数の変化が無視できるときでも、吸着層の複素屈折率の実数成分の λ 依存性の変化が無視できなければ、反射率は吸収のみによって支配されるのではないため^{5,9)}、ERS は Red と Ox の差吸収スペクトルに一致するとは限らない。よって、ER 応答の大きさと Red の存在割合の変化の大きさとの間に比例関係があることは自明ではない。しかし、ER 応答が Ox–Red の二つの酸化状態間の相互変換量に直接比例する

Fig. 1 Plot of $\Delta R(E)$ versus E at 737 nm at a basal plane pyrolytic graphite electrode, on which methylene blue monolayer was adsorbed, in 30 mM phosphate buffer solution, pH 7.0. The base potential for $\Delta R(E)$ was -0.04 V. The solid line is the least squares fitted line. Reproduced with permission from ref. 13. Copyright 1992 American Chemical Society.

なら、ER 応答を速度論的立場から解析的に扱うことができる。従って、この比例関係が成り立つか否かを実験的に調べることが重要である。

Fig. 1 に、ERS が差吸収スペクトル型にならない実際の系で直流測定した反射率変化 $\Delta R(E)$ と電極電位 E との関係の実測例¹³⁾を示す。実測のデータは次式に最適化できた。

$$\Delta R(E) = (R_{\text{red}} - R_{\text{ox}}) / [1 + \exp\{nF(E - E^0)/RT\}] \quad (2)$$

ここに、 R_{red} と R_{ox} はそれぞれ吸着種がすべて Red および Ox のときの反射率、 n は平衡関係におけるみかけの反応電子数、 F はファラデー定数、 E^0 は式量電位、 R は気体定数、 T は温度である。

(2) 式は、問題の比例関係が成り立つという仮定を Nernst 式に当てはめた表式である。最適化計算で得られた $n = 0.96 \pm 0.02$ (原報¹³⁾ では 0.96 ± 0.2 とミスプリントされているが ± 0.02 が正しい) と $E^0 = -222 \pm 2 \text{ mV}$ は、いずれも CV から求めた値に一致した。この結果は、ER 応答が Ox-Red の二つの酸化状態間の相互変換量に直接比例することの実験的根拠である。この比例関係は、例えば、高配向グラファイト (HOPG) 電極に吸着したヘミンについても、 $\Delta R(E)$ に相当する量と CV またはポテンシャルステップクロノクロメトリーとの同時測定によって実験的に確かめられている¹⁴⁾。

5 ER 法による反応速度の測定

ER 応答の位相差 ϕ は、ER 応答を生じる過程が遅いこと、および、セルの時定数が有限であ

Fig. 2 Equivalent circuit for an electrode on which monolayer of electroactive species is irreversibly adsorbed. For details, see text.

ることから生ずる。このことは、ER 応答から過程の速度あるいはその下限が求められることを意味する。以前から認識されていたことであるが¹⁵⁻¹⁷⁾、筆者らにより解析的な取り扱いがなされたのは最近のことである。

不可逆吸着種の酸化還元反応による ER 応答の f 依存性から次のようにして標準電子移動反応速度定数 k_s を求めることができる¹⁸⁾。不可逆吸着種の単分子層で被覆された電極界面の等価回路は、最も単純な場合、Fig. 2 で表すことができる。ファラデー過程は電荷移動抵抗 R_{ct} と吸着層の電子授受反応による微分容量 C_a との直列回路で表される。 R_s と C_d は、それぞれ溶液抵抗と二重層容量である。この等価回路に基づいて ER 応答の f 依存性を導くことができる。その際、基本となる式は、前項で述べた比例関係を電位変調下で表現した次式^{4,19)}である。

$$R_{ac} = -Ki_{ac}/j\omega \quad (3)$$

ここで、 K は定数、 i_{ac} は Fig. 2 の R_{ct} と C_a の直列部分回路を流れる交流ファラデー電流である。

(3) 式は、ER 法では λ を選択することにより、 i_{ac} の周波数領域での時間積分に比例する R_{ac} を f によらず直接測定できることを意味している。このことが ER 法の重要な長所である。一方、交流ボルタンメトリーでは、得られる交流電流は i_{ac} と二重層充電電流の和であり、 i_{ac} を正確に抽出できる f の領域は限られる。

電子移動反応速度が Butler-Volmer 速度式で表されるとして導出した結果、 $E_{dc} = E^0$ において ω と $\cot \phi$ の積は ω^2 の一次関数となり、次式で表される¹⁸⁾。

$$\omega \cot \phi = (\omega^2 R_s R_{ct} C_d C_a - 1) / (R_{ct} C_a + R_s C_a + R_s C_d) \quad (4)$$

Fig. 3 Complex plane plot of the ER response of the hemin/glassy carbon electrode system in the base solution (0.5 M NaF + 30 mM phosphate buffer solution, pH 6.85) at $E_{ac} = -325$ mV vs Ag/AgCl sat'd KCl, $\Delta E_{ac} = 10.25$ mV, and $\lambda = 433$ nm. A: In high frequency region; B: In wide frequency region. Open circles are experimentally measured values. Closed circles and full lines are simulated by the use of the best-fit parameters. Reproduced with permission from ref. 18. Copyright 1995 American Chemical Society.

(4)式の導出では、ER 応答が線形応答であること、すなわち Butler-Volmer 速度式中の指数項を線形近似できることを前提としており、それは ΔE_{ac} が RT/nF より十分小さいときに実現される。別個の測定で R_s と C_d が求められていれば、 $\omega \cot \phi - \omega^2$ プロットから $2R_s C_d$ の値が得られ、この逆数が k_s に等しい¹⁸⁾。

Fig. 3 に、グラッシーカーボン電極上に吸着したヘミンの ER 応答の複素平面プロット¹⁸⁾を示す。高周波数領域で ϕ の絶対値が 90° を越えている。これは、酸化還元反応と二重層充電過程の両方の ϕ への寄与があることを意味し、 $k_s \gg 1/R_s C_d$ ではないことを示している。インピーダンスでは、 ϕ の絶対値が 90° を越える現象はない。実数成分の符号が逆転する ω は $(2k_s/R_s C_d)^{1/2}$ に等

Fig. 4 Plot of k_s calculated using eq. (5) and the peak widths at half-height of the real part ($\Delta E_{p,1/2}$) of ER voltammograms simulated with $k_s = 100$ s⁻¹ or 50 s⁻¹, $\alpha = 0.5$, $n = 1$, and $f = 14$ Hz.

しい。Fig. 3 の結果を(4)式を用いて解析した結果、 $k_s = 4.9 \times 10^3$ s⁻¹ が得られた。解析で同時に得られた C_s の値 ($20.6 \mu\text{F cm}^2$) は CV から求めた吸着量から計算した値によく一致した。この一致は、解析が正しく行われたことの確認になる。同様な方法によって、修飾電極上に固定化されたチトクロム *c* の反応速度定数の測定結果²⁰⁾なども報告されている。

ERV 測定によっても単分子層吸着種の酸化還元反応の速度論的パラメータを求めることが可能である。 $R_s = 0$ のときの ERV 波形は、可逆反応 ($k_s \gg \omega$) の場合は任意の ΔE_{ac} で、また準可逆反応の場合は線形近似 ($\Delta E_{ac} \ll RT/nF$) が成り立ちかつ Butler-Volmer 速度式における移動係数 α が 0.5 のときに関して、それぞれ解析的に与えることができる²¹⁾。後者の場合、

$$k_s = (\omega/2) |(\Delta R/R)_{\text{real},p} / (\Delta R/R)_{\text{imag},p}| \quad (5)$$

が成り立ち、 k_s を求めることができる。ここで、添字の *p* はピーク電位 ($\alpha = 0.5$ では実数成分と虚数成分とで一致し、 E^0 に等しい) での ER 応答の値であることを意味する。両者の場合に半値幅から n を求めることができ、準可逆の場合にはピーク電位差から α を求めることができる。上述以外の場合についてのシミュレーション結果が文献 21 と 22 に与えられている。シミュレーションはいずれの報告においても、十分遅い E_{ac} 掃引の場合に関して、Euler-Romberg 法により E^0 近傍の電位で微分方程式を線形近似を用いずに解くことによって行われた。 $R_s = 0$ のとして

ΔE_{ac} を 14.14 mV に固定し、種々の反応パラメータを変えたときの ERV 波形のシミュレーション結果が文献 21 にまとめられている。計算の結果、 $\Delta E_{ac} = 14.14$ mV では振幅が大きい(5)式は厳密には成り立たないが、敢えて(5)式を用いて計算した k_s と正しい値とが数%以内の差で一致することがわかった。 ΔE_{ac} をさらに大きくした場合に関する筆者の計算結果を Fig. 4 に示す。 ΔE_{ac} が大きいほど(5)式が k_s を過大評価してしまうこと、また、半値幅も大きくなっていくことがわかる。同様の計算は Feng らによってもなされた²²⁾。

Feng らはさらに $R_s \neq 0$ の場合の ERV 波形のシミュレーションを行うとともに、その結果に基づき、実測の ERV に非線形最小自乗計算で最適化して速度論的パラメータを求めた²²⁾。その結果を Fig. 5 に示す。金電極上に吸着したチトクロム c_3 の ERV と、得られたパラメータを用いた計算曲線とは、実数成分のピーク付近で若干のずれはあるもののよく一致している。測定感度を上げるためには ΔE_{ac} を大きくせざるを得ない場合が多く、Feng ら解析方法は ΔE_{ac} が大きくかつ R_s , C_d の影響が無視できない実際の系での速度論的測定において重要である。他に、ERV を速度論的測定に応用した研究には、Gaigalas らによる金電極上に吸着したプチダレドキシンの酸化還元反応の検討例がある²³⁾。

ERV 波形から速度論的パラメータを求める方法は ER 応答の複素平面プロットから求める方法と比較して有利な点がある。ひとつの電位で変調周波数ごとに ER 応答を測定して複素平面プロットを得る方法では時間を要するのに対し、ERV では一回の掃引の結果から速度論的パラメータが得られるため、時間とともに脱着や不活性化する過程が無視できない吸着種に対する測定がより正確にできる。また、ERV はひとつの電位のみでの測定ではないため、計算の仮定が成り立っているかどうかを波形から判断することができる。

以上に述べた不可逆吸着種の酸化還元反応の速度論的解析では、吸着種間の相互作用や酸化還元電位の分布があっても、これらの寄与を電位に依存しない見かけの反応電子数に押し込めて扱うことができるとした計算であることを注したい。そうでない場合は、速度論モデルから新たに発した計算が必要である。

不可逆吸着種の酸化還元反応だけでなく、溶液種の酸化還元反応による電極表面近傍での反応種の濃度変化も ER 法で高感度に捉えること

Fig. 5 The ER voltammogram of cytochrome c_3 adsorbed on a Au(111) electrode in 10 mM phosphate buffer solution, pH 7.0. Solid line: experimental data at $\lambda = 420$ nm, $f = 8.17$ Hz and $\Delta E_{ac} = 84.9$ mV. Dotted lines: Best fit line by non-linear least squares fitting calculation with $R_s = 716 \Omega \text{ cm}^2$ and $C_d = 9.03 \mu\text{F cm}^2$. The fitting parameters are $k_s = 200 \text{ s}^{-1}$ and the amount of adsorbed cytochrome c_3 of $1.6 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. Reprinted from ref. 22, copyright 1995, with permission from Elsevier Science.

ができるため、拡散種の反応の速度論的解析も可能である¹⁹⁾。この場合、ER 応答は拡散層内の溶液種の光吸収の変化によって生じる。筆者らは、拡散種の半無限拡散条件下での準可逆反応による ER 応答の周波数依存性を定式化し、実験によって確認した¹⁹⁾。Gaigalas らも溶液中の拡散種の反応を ERV で測定した場合の応答を計算している²³⁾。吸着種の Stark 効果による ER 応答は電極表面電場の変化に遅れなく追従するため²⁴⁾、変調周波数依存性の測定によって ER 応答が Stark 効果によるものかどうかを速度論的に確認することも可能である^{24,25)}。一方、透明電極上の電解重合膜を測定対象とした紫外・可視透過吸収測定に周波数領域での速度論的解析を取り入れた報告例もある²⁶⁾。

6 複数の動的反応過程の ER 法による分離

ER 測定では、多くのパラメータが可変であるため、それらの組み合わせを変えて測定することにより、CV 測定では見分けることができないような反応過程の分離ができる場合がある。複

数の反応過程が同じ電位で同時に起こっているとき、以下のような分離方法がある：① ERS の違いを利用して λ または入射光の偏光状態によって分離する^{27,28)}、②速度の違いを利用して f によって分離する^{25,28)}、③特定の f での ER 応答の位相の違いを利用して分離する²⁹⁻³¹⁾。②は前項で述べたことの応用である。ER 応答を周波数の関数として Bode 表示するのがわかりやすい²⁵⁾。

③は、位相相関測定法のひとつであり、ER 応答のある位相に関する断面図を見ることと等価である。一方の応答の位相を新たに位相の基準として設定して測定することによって他方の応答のみを虚数成分として抽出する方法（位相シフト測定法）^{29,30)}のほかに、一度測定して得た ERS の特定の波長での位相を求め、それを零にするように複素平面座標を回転させる処理を行う内部位相シフト法³¹⁾によっても可能である。すなわち、ふたつの過程（過程 1 および 2）からの ER 応答の寄与があるとき、 R_{ac} は次式で与えられる。

$$R_{ac} = \Delta R_{ac1} \exp[j(\omega t + \phi_1)] + \Delta R_{ac2} \exp[j(\omega t + \phi_2)] \quad (6)$$

ある λ での ϕ_2 がわかれば、すべての λ で複素平面座標を反時計回りに ϕ_2 だけ回転させることにより得られる R_{ac}' は

$$R_{ac}' = \Delta R_{ac1} \exp[j(\omega t + \phi_1 - \phi_2)] + \Delta R_{ac2} \exp(j\omega t) \quad (7)$$

となり、その結果得られる ERS の虚数成分は過程 1 のみによるスペクトルとなる。この内部位相シフト法は、得られた ERS が単一の過程によるものか否かを確認するためにも役立つ。もちろん、そのために、ずらした位相を基準として ERS を実測してもよい³²⁾。

7 電位掃引および電位ステップによる

紫外・可視反射分光法

前述したように、化学的に不可逆な過程の測定は電位変調反射分光法ではできないため、電位掃引法または電位ステップ法を用いる必要がある。次項で述べるように、SEIRA 現象を用いた赤外分光ではこれらの直流法が成功を収めているが、紫外・可視では感度の点で困難であった。最近、筆者らは、積算測定ができる場合には、数十回程度の積算で単分子層量以下の量の吸着種に対して電位掃引および電位ステップによる紫外・可視反射分光測定が十分な感度でできることを示した¹⁴⁾。電位変調を用いない方法でスペクトルを短時間で得るためには多波長同

時測定や高速波長スキャン法を可能にすることが必要である。また、単発現象の測定を単分子層吸着種に対して行える感度は現在なく、これらの点に関して測定の高度化が今後必要であろう。

8 赤外反射分光法による

電極表面過程ダイナミクスの測定

1990 年代に入って、赤外反射分光法によって電極表面過程を時間分解スペクトル測定する研究が行われるようになった。伊藤らによる白金電極上に吸着した CO の吸着サイトが電極電位によって変化する過程を観測した例³³⁾が先駆的なものである。この研究では、分散型分光系を用い、時間分解能約 10 ms 程度で繰り返し測定が行われた。

最近の FT-IR 機器の高度化により、さらに高感度・高分解能でかつ短い時間領域でスペクトル測定することが可能になってきた。伊藤らは最近、過塩素酸水溶液中における Pt(001)電極表面での蟻酸の酸化過程で起こる電流振動現象を、赤外外部反射法で時間分解測定した³⁴⁾。FT-IR 分光計を用いた高速スキャンにより、 $2 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ の波数分解能で 0.13~0.30 s に 1 本のスペクトルを得てそれを積算し、反射率で規格化した反射率変化が 10^{-3} のピークは十分に見分けられる感度を得ている。従来の外部反射測定のように電極プリズム面に押しつける方法では液相が薄すぎて振動現象が起こらず測定が困難であったが、伊藤らは、電極をある程度離し、擬似参照極を用いる工夫によって測定を可能にした。その結果、吸着 CO の存在下での OH 種の吸脱着が振動の直接の原因であるという新しいモデルを提出することに成功している。

外部反射による高感度反射法 (IRAS) では、上記のような工夫は可能ではあるものの、依然として溶液が薄層であるため高速現象の測定が困難であり、また、バルクの寄与（従ってバックグラウンド）が大きいという問題がつきまとう。これに対し、SEIRA 現象を用いた全反射 (Attenuated Total Reflection: ATR) 法では光を電極の裏面から入射するため、溶液を薄層にすることは不要となり、上記の問題が解決できるだけでなく、表面近傍種の吸収のみが数十倍以上も増強されるため、表面過程のみを選択的にかつ高感度に測定できる。また、IRAS と同様な表面選択律も成り立つので、吸着配向に関する情報も得られる。SEIRA スペクトル測定の原理等は文献 2,3,35 に詳しい。

ATR-SEIRA スペクトル測定 of 電気化学系への適用は大澤らによって開始された^{2,3)}。大澤らは、ATR-SEIRA スペクトル測定を、高速スキャン法およびステップスキャン法で成功させている³⁶⁻³⁸⁾。例えば、Ge 半球プリズムに 20 nm の厚みで蒸着した銀薄膜電極上でのヘプチルビオロゲン (HV) の酸化還元反応を CV 測定しながら一定時間ごとにスペクトル測定するという方法で時間分解スペクトルを得た³⁶⁾。1 本のスペクトル測定に 0.6 s を要しているが、この反応の時間分解追跡には十分であり、重要なことは、インターフェログラムを積算することなく十分高い感度で測定ができていることである。この手法が、電極表面上での単発現象のリアルタイム測定に威力を発揮することは間違いない。実際、HV の CV は複雑であるが、表面に析出した還元生成物の構造や酸化還元 of 動的過程の追跡に成功している。

ステップスキャン FT-IR 分光計を用いれば、対象は繰り返し可能な系に限られるものの、数 10 ns～数 μ s の時間分解能まで得ることが可能である。大澤らは、上記と同じ HV の反応のポテンシャルステップ応答を測定して時間分解スペクトルを得、さらに二次元位相相関解析を行っている³⁷⁾。紙面の関係で詳細に紹介できないが、二次元位相相関解析によって、例えば、複数の現象の時間的序列等を明らかにすることができ、S/N 比向上の効果もある。原理の詳細は文献 39 に詳しい。

9 結論

反射分光シグナルを用いた時間領域または周波数領域の測定の最前線を、紫外・可視・赤外領域に絞ってまとめた。これらの測定によって、時間とともにどのような構造・状態にある種がその量をどのように変化させるのかを知ることができるのに加えて、同時に配向などの動的変化も追うことが可能である。すなわち、赤外反射では、前項で述べたように、表面選択律を用いて配向変化に関する情報が得られる可能性があり²⁾、ER 法においても配向を近似的に見積もる方法が筆者らにより提案されている^{24,40)}。このように、分光シグナルを用いた表面過程ダイナミクスの測定の重要性は大きい。

電極表面での動的過程の測定が進歩してきた現在、筆者は、時間の関数としての分光シグナルの意味をできるだけ定量的に吟味しておくことが必要だと考える。特に、二重層充電過程の影響および分光シグナルの本質的な意味に関し

てである。

電位の関数として分光シグナルを観測する限り、時間分解能が高くなる (変調分光では f が高くなる) ほど二重層充電過程の寄与が大きくなることに注意が必要なのは既に強調した。スペクトル的には二重層充電過程がサイレントであることが多く、分光測定によってファラデー過程を選択的に抽出できることが多いのは確かではあるが、時間 (あるいは周波数) 領域においては二重層充電の寄与を無視してはならない。例えばポテンシャルステップを与えたとき、測定対象種が存在する局所的な地点での電位が時間とともにどのように変化するかを正確に把握しておくことが求められる。仮に電極界面を R_s と C_d の直列等価回路に単純化して考えても、ポテンシャルステップ後に C_d にかかる電場の変化は、 $[1 - \exp(-t/R_s C_d)]$ の関数形となる。さらに酸化還元反応が起こっていると複雑な時間の関数となることもある。吸脱着過程や配向変化があると C_d は一定ではなく t の関数となる。分光測定によってこれらの過程を捉えることも可能であり、分光シグナルを用いて二重層充電過程を分子・原子レベルで追跡することも興味深い。電位を一定にしておいて他の摂動を与えるのなら、より高速な現象 (例えば光電子移動素過程) を追う場合でも、界面での電荷分布が変化しなければ二重層充電過程の寄与はほとんどないが、実際の測定においてそのことを確認しておくことも必要であろう。以上のような考察から、時間分解測定をする際には常に電流・電荷などを同時にモニターするとともに、 R_s と界面微分容量とを測定しておくことは怠れない。

反射率の大きさ自身の定量化も重要である。反応した種の絶対量を反射率とその変化から評価できれば、電極界面の電位変調測定や時間分解測定から得られる情報量はさらに増える。そのためには、界面の光学定数と被測定種の配向の把握が不可欠になる。いずれにしても、ひとつの分光手段だけでは界面構造の全容を知った上での分光測定は困難である。例えば紫外・可視領域では、分光エリプソメトリーなどで界面の光学定数を知ることに加え、スペクトル波形の解釈のための理論の確立が必要であろう。

電極表面の動的過程の測定の重要性はますます高まっており、反射分光法だけでなく他の発光、散乱、非線形光学過程の分光法を用いて動的過程を測定する方法の発展を期待したい。

本稿に記述した筆者らの研究の一部は、仁木

克己教授（当時、横浜国立大学）、中嶋直敏教授（長崎大学）をはじめとする方々のご協力を頂いて得た未発表データである。また、本稿の準備において村瀬秀和君（長崎大学大学院）に協力頂いた。この場を借りて各位に感謝する。

文 献

- 1) R. J. Gale Ed., *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*, Plenum Press, New York (1988).
- 2) 大澤雅俊, 分光研究, **42**, 127 (1993).
- 3) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii and Y. Yotsuyanagi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **64/65**, 371 (1993).
- 4) T. Sagara, *Recent Res. Devel. in Physical Chem.*, **2**, 159 (1998).
- 5) J. D. E. McIntyre, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (Eds. P. Delahay and C. W. Tobias), Vol. 9, John Wiley and Sons, New York, Chap. 2 (1973).
- 6) 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, 学会出版センター, p. 167 (1975).
- 7) D. M. Kolb, *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice* (Ed. R. J. Gale), Plenum Press, New York, p. 87 (1988).
- 8) W. Plieth, *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* (Eds. C. Gutiérrez and C. Melendres), Kluwer Academic Publishers, Netherlands p. 223 (1990).
- 9) W. Plieth, W. Kozlowski and T. Twomey, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes* (Eds. J. Lipkowski and P. N. Ross), VCH Publishers, New York, p. 239 (1992).
- 10) T. Ikeda, D. Kobayashi, F. Matsushita, T. Sagara and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 221 (1993).
- 11) 国松敬二, 固体表面の触媒作用 II, 戸谷富之, 東克彦編, 共立出版, p. 71 (1983).
- 12) A. Bewick, K. Kunimatsu, S. B. Pons and J. W. Russell, *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 47 (1984).
- 13) T. Sagara, J. Iizuka and K. Niki, *Langmuir*, **8**, 1018 (1992).
- 14) 相樂隆正, 村瀬秀和, 福田正人, 中嶋直敏, 第 50 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, P173 (1997).
- 15) R. Adzic, B. Cohan and E. Yeager, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1780 (1973).
- 16) C. Hinnen, C. Nguyen van Huong, A. Rousseau and J. P. Dalbera, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 131 (1979).
- 17) J. P. Dalbera, C. Nguyen van Huong and A. Rousseau, *J. Phys.*, **38**, no. 11 (1977) C.5 185.
- 18) Z. Q. Feng, T. Sagara and K. Niki, *Anal. Chem.*, **67**, 3564 (1995).
- 19) T. Sagara, H. Murase and N. Nakashima, submitted.
- 20) Z. Q. Feng, S. Imabayashi, T. Kakiuchi and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 149 (1995).
- 21) T. Sagara, S. Igarashi, H. Sato and K. Niki, *Langmuir*, **7**, 1005 (1991).
- 22) Z. Q. Feng, S. Imabayashi, T. Kakiuchi and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 15 (1996).
- 23) A. K. Gaigalas, V. Reipa and V. L. Vilker, *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 339 (1997).
- 24) T. Sagara, M. Fukuda and N. Nakashima, *J. Phys. Chem., B*, **102**, 521 (1998).
- 25) T. Sagara, T. Midorikawa, D. A. Shultz and Q. Zhao, submitted to *Langmuir*.
- 26) T. Amemiya, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4187 (1993).
- 27) T. Sagara, S. Takagi and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **349**, 159 (1993).
- 28) T. Sagara and K. Niki, *Langmuir*, **9**, 831 (1993).
- 29) T. Sagara, H.-X. Wang and K. Niki, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 285 (1994).
- 30) S. Imabayashi, T. Nakamura, T. Sagara and K. Niki, *Denki Kagaku*, **62**, 526 (1994).
- 31) T. Sagara, H. Kawamura, K. Ezoc and N. Nakashima, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
- 32) T. Sagara, H. Kawamura and N. Nakashima, *Langmuir*, **12**, 4253 (1996).
- 33) M. Nakamura, H. Ogasawara, J. Inukai and M. Ito, *Surf. Sci.*, **283**, 248 (1993).
- 34) Y. Honda, M.-B. Song and M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 141 (1997).
- 35) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii and Y. Nishikawa, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).
- 36) M. Osawa and K. Yoshii, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 512 (1997).
- 37) M. Osawa, K. Yoshii, Y. Hibino, T. Nakano and I. Noda, *J. Electroanal. Chem.*, **426**, 11 (1997).
- 38) 大澤雅俊, 触媒, **38**, 534 (1996).
- 39) I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1329 (1993).
- 40) T. Sagara, N. Kaba, M. Komatsu, M. Uchida and N. Nakashima, *Electrochim. Acta*, in press.

編集をおえて

21世紀の足音が間近に聞こえるような本年より、日本ポーラログラフ学会の新体制が発足しました。この機会に、本誌も装いを新たにしたいと考え、編集委員一同が微力ながら奮闘致しました結果が本号であります。若干の物足りなさはありませんが、総説誌として再出発できたことにやや安堵しています。本会が歴史的に果たした役割やポーラログラフの学問としての意義をテーマに対談下さった新旧会長、総説第一号を快くご執筆下さった相楽先生には心より感謝致します。

本誌は、新世紀の担い手である若い研究者が、その研究に係わる「ストーリー」を総説としてご披露下さり、学会に新しい息吹を導入されることを切望しています。次号からは、3～4編の総説の掲載を予定していますので奮ってご投稿下さるようお願いいたします。また、本誌の編集についてのご要望、ご意見も編集委員会までお寄せ下されば幸いです。(SK)

次号の発行予定は9月下旬です。