赤外光吸収分光ならびにラマン散乱分光による表面分析

大塚 俊 明^a^a 北海道大学大学院工学研究院(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)Surface Analysis by using Infrared Absorption Spectroscopy
and Raman Scattering SpectroscopyToshiki OHTSUKA^a^a Faculty of Engineering, Hokkaido University(Kita13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Keywords : Infrared, Raman, IR-RAS, IR-ATR, SERS

1. 分子振動と分光分析

分子内の原子間の振動(原子間の距離の周期的変化, 3つの原子の間の角度の周期的変化など)のエネルギーは量子化されている。基底状態と励起状態とのエネルギー値としては、大凡0.01 eVから0.5 eVの範囲にある。振動分光ではエネルギーの表記として波数(波長の逆数であり、単位は cm^{-1})を使うので、上記のエネルギーは大凡 100 cm^{-1} から 5000 cm^{-1} の範囲になる。なお、1 eVは波数単位で 8064 cm^{-1} である。低いエネルギー範囲は気体分子の回転のエネルギーに重なり、高いエネルギー範囲は分子振動の倍音や2つの振動の結合バンドのエネルギー、あるいはバンドギャップが小さい半導体の電子励起エネルギーに重なってくる。

分子振動の励起のエネルギー範囲は赤外光のエネルギーに一致する。つまり、赤外光が物質内を通過する時に強度減少が起こるのは、赤外光のエネルギーがその物質内の分子振動の励起に使われたためである(図1)。

分子振動を測定するもう1つの方法は、ラマン散乱分光である。赤外光分光では光吸収を求めているが、ラマン散乱分光では、可視光領域で対象分子から散乱する光強度を測定する。分子内にある電子雲に電磁場を持つ光が作用すると、光の電場の振動で電子雲も揺動する。図2に示すように揺動する電荷粒子である電子雲からは入射光と同じエネルギーをも

つ光が散乱放出される。この現象はレイリー散乱と呼ばれている。光の電場で揺動する原子雲を持つ原子が分子振動を受けると、揺動する電子雲の振動に分子振動が加わるので、散乱放出される光には、レイリー散乱光のエネルギーとは、分子振動のエネルギーだけ異なるエネルギーを持つ光が散乱放出される、所謂ラマン散乱光の放出である。レイリー散乱光の強度は入射光強度に比較すると微弱であり、ラマン散乱光は更に弱くなる。ラマン散乱光を測定するためには、光を微小点に容易に集光できるレーザー光源と微弱可視光検出技術が必須である。

分子振動のエネルギーは振動する原子の組により決まる。具体的には、関係する原子の質量、原子間の距離、ならびに原子間の結合の強さにより決まる。2原子からなる気体分子の原子間の振動(ν)はフックの法則と従い、以下の式で記述される。

$$\nu = (1/2\pi) (k/\mu)^{1/2}$$

k は結合の力の定数(結合の強さ)であり、 μ は以下の式の換算質量である。

$$(1/\mu) = (1/m_1) + (1/m_2); m_1, m_2 \text{ は構成する2つの原子の質量}$$

図1 分子内の原子間距離の振動による赤外光吸収の模式図

図2 入射された、電磁波である可視光の電場による揺動される電子雲からの光の散乱(レイリー散乱)ならびに、分子振動の影響により、エネルギー(波数)が変化した光の散乱(ラマン散乱)

固体や液体の場合には分子は独立に存在しないので、振動を簡単な式では書けない。しかし、振動のエネルギーから振動に関係している原子の組を類推することができる。現在では、有機分子に関してはその赤外光吸収スペクトルやラマン散乱スペクトルがスペクトル集として出版されている^{1)~3)}。一方、無機化合物に関しては、典型的なイオンや結晶性化合物はレフェレンスデータとして報告されているが、結晶性・非結晶性、非化学両論化合物などに対しては、データ量が未だ不十分である。

振動のモードにより、赤外光吸収あるいはラマン散乱現象に不活性な場合がある。赤外光吸収を起こす振動モードは、分子内の原子間の距離の変化(振動)および3原子間の結合の角度(変角)の変化が起きるときに分子の双極子モーメントが変化する場合である。一方、ラマン散乱現象は振動・変角に伴い、分子の電子分極率が変化する場合に活性となる。詳しくは専門書を参照して下さい^{1)~3)}。

2. 装 置

赤外光分光は、現在はフーリエ変換型赤外光分光(FT-IR)が主流である。この技術を支えているのは、発信光の波長が一定である小型レーザーの利用が可能になったことと、フーリエ変換を行う小型計算機の性能向上のおかげである。また、固体表面からの反射光測定では光強度が微弱になるので、高感度な半導体検出器の開発も重要であった。赤外光源は、温度が高くしたときに放出される黒体放射光が基本であるので、高強度は求められない。光を収束して使う光を波長毎に分散させる昔の測定では、個々の波長の光強度が極端に弱く、測定には長時間の積算が必要であった。図3にマイケルソン型の干渉計を使ったFT-IRの基本構造を示す。干渉計は固定された鏡面ならびに位置が変化する鏡面からなり、2つの光の干渉を利用する。2つの鏡面から反射される光を干渉させ、2つの鏡面からの光路の距離の差を関数にして干渉光の強度分布を測定する。その干渉光の分布をフーリエ変換すると、波長を関数にした分光特性が得られる。グレーティングやプリズムで波長分散を行う通常の分散分光器よりは明るく、少ない時間で測定することが可能となる。

ラマン散乱分光装置の発展には、20年程度前から利用されるようになった、急峻にある特定波長以下の光をカットす

図4 レーザ・ラマン分光高度計の基本的光学系配置

る光フィルター技術の進歩も大きく寄与している。昔は、格段に強い強度を持つレイリー散乱光(固体表面測定では、更に強い拡散反射光が加わる)から微小に波数がずれたラマン散乱光を測定するために、50 cm以上の光路長を持つ分光器を2台シリーズに連結したダブル分光器が用いられていた。また、拡散反射光が加わる固体表面測定では、3台連結のトリプル分光器も使われていた。シャープカットの光フィルターの出現で、分光器自体は20~30 cm光路長さのシングル分光器に置き換わった。さらに、高感度で多波長検出が可能なCCDの改良も装置に発展に大きく寄与している。図4に現在使われているラマン散乱分光器の基本系を示す。装置は、励起用レーザー(一般には可視光レーザー)、シャープカット光学フィルターを含んだ散乱光集光系、グレーティングとCCDを含むマルチチャンネル分光系からなる。顕微測定ラマン分光の場合には、レーザー光は散乱光方向と同じ方向から入射される、backscatter方式になり、集光系には共焦点方式が導入される。

3. 表面に存在する薄膜の測定

赤外光分光ならびにラマン散乱分光は、該当の光に透過で透過可能な相(bulk)の測定として発展してきている。表面技術においては、固体表面の薄膜測定が対象であり、その表面薄膜を検出するには工夫が必要になる⁴⁾。表面薄膜層は固体と環境との界面相である。表面薄膜に存在する物質量は、環境あるいは固体(両者を界面相に対してbulk相とする)に存在する物質量に比較すると極めて少ないものである。測定対象である振動の信号を物質量に比例するので、通常の測定では表面薄膜の信号は、bulk相からの信号に埋もれてしまうので、表面薄膜からの信号を何らかの方法で増強して測定する必要がある。また、偏光変調法や電位変調法を使い、bulk相の信号をキャンセルすることから表面薄膜を測定することもなされている。

3.1 固体表面層の赤外光反射吸収分光(IR-RAS)

固体表面層を測定する手法として、高感度反射吸収法が使われる。電磁波である光を平行(p-)偏光*状態で、高角度(反

図3 フーリエ変換型赤外光分光器(FT-IR)で使われるマイケルソン型干渉計の模式図

* 反射時に、偏光はその電場ベクトルの振動面と反射表面との関係で分けられている。入射光線と反射光線を含む面(反射表面に垂直な面)は入射面と定義され、入射面内で電場ベクトルの振動面をもつ偏光を平行偏光(p-)偏光、入射面と垂直な方向に振動面をもつ偏光を垂直(s-)偏光と定義される。

射表面に対してすれすれの角度)で金属表面に入射すると反射時に位相の反転が起こる(図5)。その結果、入射光による誘導表面電場と反射光による電場は表面上で強め合い、表面に垂直方向に強い電場ができる。この表面誘導電場は縦方向に双極子ベクトルを持つ吸着分子の赤外光吸収を強めることができ、高感度で表面薄膜を測定できる。

3.2 内部反射法を使った赤外光反射吸収分光(IR-ATR)

赤外光を透明な固体表面側から入射し、固体/環境(液相あるいは気相)界面で反射させる、内部反射法も表面薄膜測定に使われる。屈折率(n_1)が高い固体から、屈折率(n_2)の低い環境へ光を入射すると、以下の条件で固体/環境の界面での全反射が起こる。

$$n_1 > n_2$$

$$(n_1/n_2) \sin \phi_1 > 1$$

全反射条件でp-偏光を固体側から入射すると、界面での全反射の時に環境側に誘導電場が滲み出す(図6)。この滲み出した垂直電場により固体表面にある薄膜層(縦方向に双極子ベクトルを持つ分子)の赤外光吸収が起こる。ATR法と呼ばれている。固体表面から電場が滲み出す距離は μm 以下であり、距離とともに大きく減衰するので、表面薄膜での吸収が強調される。

金属表面の薄膜層や吸着層を測定する場合には、SiやGeなどの赤外光に透明な固体に、金属薄膜を蒸着してATR法

を使うことが通常である。

3.3 表面増強ラマン散乱(SERS)分光

ラマン散乱分光では、環境が気相の場合には、気相内の物質量は多くなく、またラマン散乱を起す面積をレーザー光の集光で制限し、さらに散乱光の集光系の焦点深さを制限することで、環境からの妨害を小さくすることができる。一方、環境が溶液の場合には、環境内の物質が多く、レーザー光集光による面積の制限や集光系での焦点深さの制限を加えても、表面薄膜のラマン光はbulkからのラマン光に隠されてしまうのが通常である。

金属表面をラマン散乱分光で測定するには、Fleischmannらが見いだした表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)が有効である^{5)~7)}。SERSの原因として微粒子あるいは荒れた表面上での表面プラズモンの光誘起が挙げられている。表面を非常に粗くして、表面の凹凸がnmオーダーになると可視光入射で表面プラズモンを誘起できる。自由電子の集団運動であるプラズモンが表面に生成すると、界面には電子分極が誘起される。つまり、粗れた表面には表面プラズモン分極子(SPP)が誘起され、高い誘導電場ができる。この誘導電場の作用で表面に吸着した分子から強いラマン散乱光が放出される。粗くされた銀表面からのラマン散乱光は $10^6 \sim 10^7$ 倍の表面増強があると言われている⁵⁾。SERSを引き起こす金属は、銀、金、ならびに銅などが挙げられており、鉄やアルミニウムなどの一般的な実用金属材料ではSERSは起こらないとされている。鉄鋼材などの実用金属の表面をSERSで測定する場合、金属の上に銀粒子を蒸着あるいはめっきで島状に生成させてSERSを起させる方法、あるいは銀などのSERS活性金属を粗し、その上に実用金属を薄く析出させて、下側金属のSERS効果を利用する方法が提案されている。しかし、銀などの影響を避けることはできず、測定した結果がその実用金属自身に帰するものなかに疑問が持たれる。また、環境を酸化環境にすると、銀微粒子などが酸化物に変化してSERS活性が失うので、測定環境が還元状態に限られる制限もある。

現在、SERS活性金属を測定対象金属と絶縁して化学的な影響を無くした状態で対象金属上の薄膜のSERSスペクトルを測定する手法が報告されている。例えば、Tip Enhanced Raman Scattering (TERS)では、原子間力顕微鏡(AFM)のProbe先端に銀被覆し、Probe先端に生ずるSPPを使って、Probeを近づけた金属表面のラマン・スペクトルを測定する⁸⁾。また、外被層で絶縁されたナノ粒子で増強されたラマン分光であるShell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy (SHINERS)では、 SiO_2 被覆で絶縁した金粒子を金属表面に載せて、金粒子のSERSを使い、金属表面のラマン・スペクトルを測定する(図7参照)⁹⁾。 SiO_2 の絶縁膜のため、電気化学的に金粒子と測定対象金属は絶縁されている状態にある。通常のSERSに比べて増強割合は低いが、多分 $10^2 \sim 10^3$ 程度の増強が予想される。最近のラマン分光装置の感度上昇を考慮すれば、表面層をバルク相からの影響を受けても測定可能であろう。

図5 高角度(表面すれすれの角度の)入射されたp偏光の反射反射時に位相反転するので、入射光と反射光との誘導電場が反射面で強め合い、垂直方向の強い誘導電場ができる。図中の右側のような垂直方向に双極子モーメントを持つ表面分子の振動吸収が強く起こる。

図6 全反射条件($n_1 > n_2$ ならびに $(n_1/n_2) \sin \phi_1 > 1$)で、反射界面でのp(平行)偏光の作る電場のしみ出しの模式図

図7 SHINERSを用いた銅上のベンゾトリアゾール(BTAA)のラマン・スペクトル

SHINERS; shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy (外被層で絶縁されたナノ粒子で増強されたラマン分光)

4. 測定例

4.1 表面高感度 IR-RAS による銅の大気腐食生成物層の測定

金属の大気腐食時には、湿潤大気から表面に吸着する水膜層が大きな役割をする。表面に吸着する水膜層の厚さは大気の相対湿度(RH)に依存し、RHが80%以上になると、水膜層はbulk水溶液として機能する。また、水膜層に大気中のガスが溶解してイオン化する場合、あるいは表面に存在した塩が融解して水を吸収する場合には水膜層は電解質水溶液になり、電気化学反応に基づく腐食が起こるようになる。

図8は、RH 80%で10 ppm濃度のSO₂ガスが含んだ大気に銅を曝露した時の銅表面の高感度反射条件でのIR-RASス

図8 銅の大気腐食時のIRRAS スペクトルの成長
腐食性大気環境：10 ppm SO₂、80% 相対湿度(RH)、温度 30℃
大気曝露時間：(a) 0.7 h, (b) 3 h, (c) 5 h, (d) 12 h, (e) 22 h

ペクトルである¹⁰⁾。縦軸の Absorbance は吸収強度(-log ΔR；ΔR は反射率の変化)を表している。ここでは、気相 bulk 中の H₂O や SO₂ ガスの IR 吸収の影響を避けるために、偏光変調反射手法を使った。固体表面での高感度反射条件で、p 偏光と s 偏光でのスペクトルを各々測定した。図8は p 偏光と s 偏光との差スペクトルを表している。s 偏光の反射スペクトルには、表面層での吸収が含まれておらず、一方、p 偏光では図5に示すように表面相の吸収が強く見られる。気相環境 bulk 相に含まれる H₂O や SO₂ の吸収は偏光面の違いには依存しないので、両者の差は表面層の吸収を表すこととなる。

ここで、3350 cm⁻¹を中心としたブロードなバンドはH₂O中のOH伸縮振動、1630 cm⁻¹のバンドはH₂Oの変角振動、1040 cm⁻¹は亜硫酸塩の振動バンドである。さらに990 cm⁻¹ならびに900 cm⁻¹のショルダーとXPSでの結果を加え、SasakiらはChevruel塩(Cu(I)₂SO₃Cu(II)SO₃・2H₂O)が曝露時間とともに成長していったと予測している¹⁰⁾。

4.2 通常のラマン散乱分光によるアノード酸化物皮膜の測定

電気化学アノード酸化で金属電極上に生成する金属酸化物が、10 nm以上まで成長する場合には、水溶液中での表面測定でも増強無しの通常のラマン散乱条件で測定が可能となる。集光系としては、共焦点系を使い、試料点と分光器のスリットとの間の第一焦点位置にピンホールを入れて焦点深さ(被写界深度)を小さくする工夫をして測定している。図9は、0.1 mol dm⁻³ (M)濃度の硫酸水溶液中で、純チタン電極上に1時間の定電位分極でアノード生成させた酸化物皮膜からの“in-situ”ラマン・スペクトルである¹¹⁾。ここでは、測定したスペクトルから硫酸水溶液のラマン・スペクトルを差し引いた差スペクトルを示している。メインピークである151 cm⁻¹のバンドは4 V以上の酸化で見られるようになり、電位とともにピークは成長する。ここで示した5つのラマンピークは、151 cm⁻¹のメインピーク以外は全て anatase 型 TiO₂のそれに一致し、チタンのアノード酸化物皮膜は anatase 型 TiO₂であることが分かる¹²⁾。なお、anatase 型 TiO₂のメインピークは144 cm⁻¹にある¹²⁾。多分、使ったエッジフィルターのカット波数が近いので、メインピークのピーク

図9 0.1 M 硫酸水溶液中でアノード生成したチタンの表面酸化物皮膜の in-situ ラマン・スペクトル
硫酸水溶液からの散乱光の寄与を差し引いた、差スペクトルである。

形状に変化を与え、見掛け上ピーク位置をシフトさせたために、ピーク位置が少しずれて表れたのであろう。なお、4 V 以下ではラマンピークが表れないので、皮膜は非晶質であると著者は推定している。

4. 3 SHINERS を使った銅上のベンゾトリアゾールのラマン・スペクトル

銅の腐食抑制に使われるベンゾトリアゾール(BTAH)は非常に有効な腐食インヒビターであり、銅上で吸着膜を作ると考えられている。前述の図7は、3.3項で述べたSHINERSを使って測定した銅(111)単結晶面上ならびに多結晶銅上に存在するBTAH層のラマン・スペクトルである⁹⁾。電解質は0.1 M 硫酸水溶液で、0.75 mM のBTAHを含んでいる。1190 cm⁻¹ (C-C-Cの面内変角振動)と1140 cm⁻¹ (NHの振動)との強度比が電位により変化することから、電位の影響を受ける吸着BTAHからのラマン・スペクトルであることが分かる。著者らは、SERSとは異なり、粗していない銅多結晶面、あるいは単結晶面上のBTAH吸着層のラマン・スペクトルを水溶液中での*in-situ*条件で測定可能となっていることを強調している。

5. ま と め

赤外光吸収分光ならびにラマン散乱分光は電磁波と分子振動との相互作用を測定する手法である。測定系の工夫により、固体／溶液あるいは固体／気体の界面ならびに界面層の“*in-situ* (その場)”測定が可能である。ここでは、赤外光分光の界面への応用例として高感度反射条件での赤外光吸収分光(IR-RAS)、内部反射吸収分光(IR-ATR)手法ならびにその応

答例を紹介した。界面層の物質量がバルク相に比べて非常に少ないので、差スペクトルを使うことを考えれば長期に渡る装置の安定性が必須になる。ラマン散乱分光の界面への応用として、表面増強ラマン散乱(SERS)を利用した、Shell-Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy (SHINERS)を使って測定した、Cu上に硫酸水溶液から吸着したベンゾトリアゾールのラマン・スペクトルを紹介した。SERS自体は、金、銀、銅の荒れた表面でしか使えなかったが、SHINERSあるいはTip Enhanced Raman Scattering (TERS)などを使うと、平坦な通常金属上の表面薄膜を測定することができる。

(Received July 28, 2015)

文 献

- 1) 日本分光学会(編); 分光測定入門シリーズ-6, 赤外・ラマン分光法(講談社, 2009).
- 2) 中川一郎; 振動分光学(学会出版センター, 1987).
- 3) 濱口宏夫, 岩田耕一; 日本分光学会分光法シリーズ-1, ラマン分光法(日本分光学会, 2015).
- 4) 大塚俊明; 表面技術, **40**, 1000 (1989).
- 5) M. F. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan; *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974).
- 6) 渡辺 正; 金属表面技術, **33**, 96 (1982).
- 7) 佐々木芳朗, 仁科雄一郎; 分光研究, **33**, 3 (1984).
- 8) C. A. Barrios, A. V. Malkovskiy, A. M. Kisliuk, A. P. Sokolov, M. D. Foster; *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8158 (2009).
- 9) R. N. Honesty, A. A. Gewirth; *J. Raman Spectrosc.*, **43**, 46 (2012).
- 10) J. Itoh, T. Sasaki, M. Seo, T. Ishikawa; *Corros. Sci.*, **39**, 193 (1997).
- 11) 兵野 篤, 大塚俊明; 未発表データ.
- 12) T. Ohtsuka, J. Guo, N. Sato; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2473 (1986).