

紫外・可視反射分光法による電極表面吸着種の電子授受 反応の解析

相樂 隆正[®], 佐藤 寿邦, 仁木 克己^{*}

(1991 年 6 月 20 日受理)

電極表面上に単分子層吸着した物質の電子授受過程を解析するための電位変調紫外可視反射分光 (ER) 装置を開発した。電極電位の交流変調に応答した吸着種の酸化還元反応による吸収強度の変化を反射光強度変化 (ER 応答) として検出する装置である。本研究で開発した測定装置には、光電子増倍管印加電圧の負帰還制御回路を組み込み、波長及び電極電位を掃引しながら ER 応答を測定できるようにした。その結果、単分子層吸着した吸光係数 $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 程度の色素の紫外・可視反射スペクトル (ER スペクトル) を、900~350 nm の波長範囲で、時定数 3 秒、反射光強度変化率 10^{-5} の感度で測定することができた。

1 緒 言

機能性分子素子の設計・開発の基礎として、電極表面上に構築した単分子層レベルの超薄膜の分子レベルでのキャラクタリゼーションの必要性が高くなっている。分光学的手法を従来の電気化学的手法に組み合わせた分光電気化学的測定法は、*in situ* 表面分析手段として開発・応用が進められてきた¹⁾。電極/単分子吸着層/溶液界面の *in situ* 測定に用いることのできる分光学的手法は、紫外可視分光法、赤外反射吸収分光法 (IRRAS)、表面ラマン散乱法などである。このうち、IRRAS²⁾ と表面増強ラマン分光法 (SERS)³⁾ の測定技術は近年特に発展し、高感度かつ高速の測定ができるようになってきた。一方、電子構造に関する情報を与える紫外可視分光法は、主に、光透過性電極を用いる透過法で広く用いられてきた⁴⁾が、表面反射法の電極/溶液界面に対する表面分析手段としての応用は遅れている。

紫外・可視表面反射分光法 (electroreflectance spectroscopy, 以下 ER 法と略記) は、当初、半導体の表面電子状態の解析に用いられたが⁵⁾、1970 年代には、金属電極/溶液界面にも用いられるようになり⁶⁾、1983 年に、Hinnen, 仁木らは、ER 法を用いて、金電極表面上に単分子層吸着した分子の電子授受反応の直接測定に初めて成功した⁷⁾。それ以来、著者らは、界面電子移動過程

の解析手段としての ER 測定技術の発展を目指して研究を進めてきた。電極電位を交流変調したときの ER 応答の実数成分と虚数成分の同時測定の結果から、吸着種の酸化還元反応の速度論的パラメーターの見積もりができることを理論的な計算とシミュレーションとにより明らかにした⁸⁾。又、金電極表面上に単分子吸着した α 型チトクロムの構造を、ER スペクトル測定により天然の状態のチトクロムのそれと比較した⁹⁾。

電極表面上の単分子吸着層の ER 測定では、半導体表面電子準位測定に必要な測定感度 (0.05% の反射率の変化を測定できれば十分である) を二けた近く上回る必要があり、しかも長時間を要する測定は許されない。本論文では、高感度・高速測定を目指した ER 装置の作製と、それを用いた ER 測定の実際に関して詳細に議論した。ER 法の最も大きな特徴のひとつは、巨視的に平滑な表面を用意できれば電極材料を選ばないことである。ER 法が適用可能な電極材料についても実験的に試験した。

2 実 験

2・1 電極及びセル

Fig. 1 に、ER 測定に用いた石英セルを示した。参照極には、バイコールチップを介した飽和塩化カリウム水溶液中の銀/塩化銀電極 (標準水素電極に対して 197 mV)、対極には、金又は白金線を用いた。作用極は、金属 (鏡面研磨した円盤状の金、白金、銀、水銀被覆白

^{*} 横浜国立大学工学部物質工学科: 240 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台 156

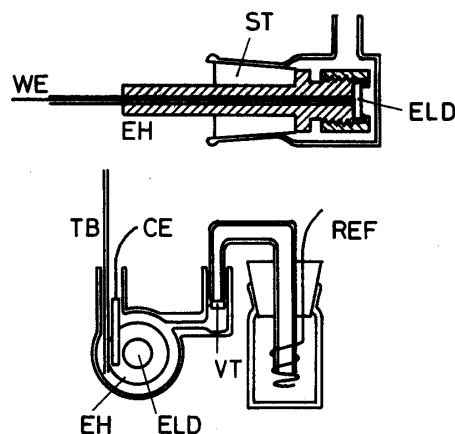


Fig. 1 Schematic picture of a quartz cell used for electroreflectance measurements (A cross sectional view (upper) and a front view (lower) are given.)

WE: working electrode terminal, EH: electrode holder made of Teflon (hatched), ELD: metallic disk electrode; CE: counter electrode, TB: Teflon tube to bubble inert gas in electrolyte solution, VT: porous Vycor tip, REF: silver/silver chloride reference electrode in saturated KCl solution

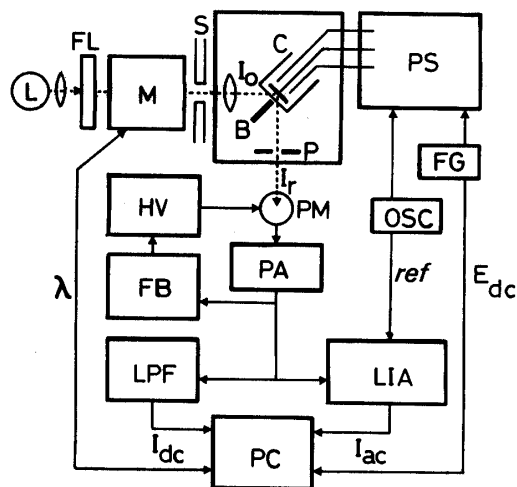


Fig. 2 Block diagram of the instrument used for electroreflectance measurements

L: Xenophoto lamp; FL: optical filter; M: monochromator; S: slit; C: spectroelectrochemical cell; B: blind; P: pinhole; PS: potentiostat; FG: function generator; OSC: oscillator; HV: high-voltage supply; PM: photomultiplier; FB: feedback circuit; PA: preamplifier; LPF: low-pass filter; LIA: lock-in amplifier; PC: personal computer

金電極) の場合にはテフロン製のホルダー (Fig. 1) で, グラファイトなどの炭素電極の場合にはエポキシセメント樹脂で固定してセル内に設置した。石英窓内面と電極表面との距離は 1~8 mm とした。電極表面からの反射光と石英窓での反射・散乱光との分離を容易にするために, 電極表面を, 石英窓に対して平行になる位置から 5~10° 傾けた。電極電位は, 直流電位 E_{dc} に交流変調電位 $E_{ac} = \Delta E_{ac} \sin(\omega t)$ を重畳した波形により制御した。ここで, ΔE_{ac} は交流振幅の 1/2, ω は交流変調角周波数, t は時間である。

2・2 測定装置

ER 測定装置の模式図を Fig. 2 に示す。光学系はすべて厚い鉄板の上に載せ, 防震対策を施した。光源には, 広い波長領域で滑らかな光強度スペクトルを持つゼノランプ (オスラム, 64663) を定電流電源 (Kenwood, PD35-20) で 400 W で駆動して用いた。光強度揺動を抑えるために, 密閉型の光学窓付きの金属製ランプボックス内にランプを設置し, 測定中はランプの空冷を中止した。入射光は, まず赤外カットフィルター (東芝色ガラスフィルター, IRA-25S) を通し, 次いでパーソナルコンピュータ (NEC, PC9801) で制御した回折格子分光器 (リッシー応用光学, MC10N) を通し

て単色光とした後, 電極表面へ集光した。入射角は 45° 又は 10° としたが, ER 応答に入射角の影響はなかった。散乱光やセル窓表面からの反射光はブラインドとピンホールとを用いて遮断し, 電極からの反射光のみをプレアンプ (浜松ホトニクス, C1556-01) 付きの光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R928) で検出した。光電子増倍管に印加する高電圧の電源には, 自作の制御用回路を付加した高電圧源モジュール (浜松ホトニクス, C1309-04) を用いた。反射光の平均強度 (I_{dc}^r) は AD 変換ボードを介してパーソナルコンピュータに入力した。反射光強度の交流成分 (I_{ac}^r) は, 交流変調電圧を参照信号としてロック・イン・アンプ (EG & G, 5210) で検出し, AD 変換ボードを介してパーソナルコンピュータに入力した。

ER 応答 (I_{ac}^r/I_{dc}^r) は, 入射光波長と電極電位の両方の関数である。直流電極電位 (E_{dc}) を一定にして ER 応答を波長の関数として測定した結果を ER スペクトル, 波長を一定にして E_{dc} の関数として ER 応答を測定する方法を ER ボルタメトリーを名付けた。ER スペクトル測定では, E_{dc} を一定として入射光波長 (λ) を時間に対して直線的に掃引した。ER ボルタモグラム測定では, λ を一定にして E_{dc} をランプ波又は三角波で

掃引し, ER 応答の実数部 (印加交流電位と同相な成分) と虚数部 (位相が 90° ずれた成分) とを E_{dc} の関数として測定した. 測定とデータのプロセッシングはすべて自作のプログラムを用いてパーソナルコンピュータで行った. S/N 比の改善を目的とするデータのプロセッシングは, 重み付き移動平均法により行った.

3 結果と考察

3.1 ER 測定装置と測定条件の理想化

電極表面に酸化還元活性種が吸着している (電解質溶液中には活性種はない) 場合を考える. E_{dc} を, 吸着した酸化還元活性種の式量電位の近傍に設定し, E_{ac} を重畳すると, 電極表面上での酸化体と還元体の割合が酸化還元反応によって変化する. ER 法では, この変化に対応する表面吸光度の変化を反射光強度の変化として測定する. この際, ΔE_{ac} はできるかぎり小さいほうが望ましい. 交流電位変調に対する応答を線型近似できるからである. 吸着種の吸光係数が小さい場合, 十分な ER 感度を得るために, 線型性を犠牲にして ΔE_{ac} を大きくする必要がある. ただし, 電子授受反応速度が極めて小さくないかぎり, ΔE_{ac} を 100 mV 以上にするのは無意味である. 実際の ER 測定は, $\Delta E_{ac}=1\sim 100$ mV の範囲で行った.

ω を広い範囲で変えることにより, 吸着物質の電子授受反応の速度論的パラメーターを求めることができる⁸⁾. ω が小さいときには酸化体と還元体との相互変換が完全に電位変調に追従できるような反応であっても, ω を高くしていくとやがて追従できなくなる. この関係を定量的に扱うことにより, ER 応答の電位変調に対する位相のずれから吸着種の反応速度定数の見積もりができる⁸⁾. 実際の測定では, 基本的な周波数を約 14.2 Hz ($\omega=89$ rad s⁻¹) とした. これは, 電源 (50 Hz) 由来のノイズの影響を防ぐとともに, 遅い反応についても確実に応答を得るためである. なお, 本測定装置においては, 4~600 Hz の周波数範囲で測定が可能であった.

ER 応答 ($\Delta R/R$) は,

$$\begin{aligned}\Delta R/R &= R_{ac}/R_{dc} = (I_{ac}^r/I_0)/(I_{dc}^r/I_0) \\ &= I_{ac}^r/I_{dc}^r\end{aligned}\quad (1)$$

で定義される. ここに, R_{ac} と R_{dc} は, それぞれ反射率の交流成分と直流成分, I_{ac}^r と I_{dc}^r は, それぞれ反射光強度の交流成分及び直流成分 (反射光の平均強度), I_0 は入射光強度である. 吸着層が単分子層の場合, I_{ac}^r は I_{dc}^r のたかだか 1000 分の 1 であるので, $R=R_{dc}+\Delta R \approx R_{dc}$ として扱える.

広い波長領域にわたって一定した感度を得るためには, I_{dc}^r を一定に保つ必要がある. I_0 と光電子増倍管の応答特性とはいずれも波長の関数であるので, I_{dc}^r を一定にするための負帰還制御が必要である. I_{dc}^r が一定になるように光源電流を制御したところ, 負帰還制御信号に対する光強度の応答が遅れるために, 測定系全体が不安定になった. そこで, 光源には常に一定電流を供給し, I_{dc}^r が一定になるように負帰還回路を用いて光電子増倍管に印加する高電圧電源電圧を制御することにした. 負帰還回路は, 測定周波数との共鳴を防ぐため時定数を 1 秒以上とした. その結果, 300~900 nm の範囲で一定の I_{dc}^r を得ることができた.

実際の測定においては, 装置全体の応答性 (装置関数) を考慮する必要がある. 例えば, ER スペクトル測定において, 波長の掃引が速すぎると, 高電圧電源電圧制御の負帰還が追従できなくなるばかりでなく, ロックインアンプの時定数 (t_c) を小さくしないとスペクトルが波長掃引方向にシフトしてゆがむ. t_c を小さくするとノイズレベルが高くなる. これらの関係は, 電位掃引においても同様である. 反対に, 波長や E_{dc} の掃引を遅くすると, S/N 比は向上するが, 一回の測定に長時間を要し, 吸着物質の状態の光照射による経時変化を無視できなくなる. 実験的に ER スペクトルや ER ボルタモグラムに装置関数の影響によるゆがみやシフトが出ない条件を求めたところ, t_c が 3 秒のとき, 波長掃引速度を 25 nm/min, E_{dc} の掃引速度を 2 mV/s とすればよいことが分かった.

以上のような測定法で, 光源光強度が最も強い 560 nm での測定感度は, 電極の吸収を無視できる金属電極やパイロリティックグラファイト電極の ab 面 (へき開面) においては $\Delta R/R=1\times 10^{-5}$ のレベルであった. すなわち, 吸光係数が 5×10^4 M⁻¹ cm⁻¹ 程度の物質が単分子層で吸着した電極での測定が十分な感度で達成できた. $\Delta R/R=10^{-5}$ は, 吸光度レベルにして 4×10^{-6} に相当するので, 本装置で測定できる ER シグナルの感度は, 通常の紫外・可視吸光分析計の最高感度を上回るものである. 電極表面が鏡面ではなく著しい光吸収を示すグラファイトのエッジ面に吸着した色素の ER 応答を測定したところ 2×10^{-5} のレベル感度が得られた. これにより, ER 測定は SERS などとは異なり, 電極材料を選ばないという特徴があることが確かめられた.

3.2 ER スペクトル測定の実際

電極表面に不可逆吸着した酸化還元活性種が, 紫外可

視域において、酸化体と還元体とで異なる表面吸収係数（それぞれ ϵ_{ox} と ϵ_{red} ）を持つ場合を考える。溶液は透明であり、酸化還元活性種を含まない。 E_{dc} を一定にして E_{ac} を印加したとき、電極表面での反射率 R は、

$$R = 1 - A_{\text{ads}} \\ = 1 - \epsilon_{\text{ox}} \Gamma_i - f \Gamma_i (\epsilon_{\text{red}} - \epsilon_{\text{ox}}) \quad (2)$$

となる。ここで、 A_{ads} は吸着種による表面吸光度、 f は還元状態にある吸着種の吸着量の全吸着量 Γ_i に対する割合である。 ΔE_{ac} が吸着種を脱着させるほど大きくなければ（吸着の強さによる）、 Γ_i は一定である。

更に、 ϵ_{ox} と ϵ_{red} とがともに電極電位に依存しなければ、式(2)において電位変調によって変化するのは f のみであり、 R の交流成分は $(\epsilon_{\text{red}} - \epsilon_{\text{ox}})$ に比例した振幅を持つ。従って、ER スペクトルは還元体吸着種の吸収スペクトルから酸化体吸着種のそれを差し引いた差スペクトルになる⁸⁾。 f はファラデー過程（吸着種の電極との間の電子授受反応）によって変化する。電極自身の吸収の電位変化によるバックグラウンドを差し引いた ER スペクトルは、電位変調にตอบสนองして反応している吸着種の状態のみを反映する。実際の測定で得られた ER スペクトルは、溶液中での還元体から酸化体を差し引いた差スペクトルと比較することにより、吸着による酸化還

元種の構造変化を議論することができる⁹⁾。

Fig. 3 に、金電極上に単分子層吸着したチトクロム c_3 （1 分子中に 4 個のヘムを含む電子伝達タンパク質）の ER スペクトルを示す。ここでは、発色団であるヘム（ヘム当たりの吸光係数 $3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ）が 1 cm^2 当たり 4×10^{-11} モル存在している。Fig. 3 では、 $\Delta R/R = 1 \times 10^{-5}$ のピーク（525 nm）が明りように識別できる感度を得られていることが分かる。点線で示したのは、溶液中で測定した還元体から酸化体を差し引いた差スペクトルである。チトクロム c_3 の ER スペクトルは溶液中の差スペクトルと類似しているが、400～450 nm の領域では赤方シフトと上下のピークの大きさの比の相違が見られる。チトクロム c_3 が金電極上に吸着すると、わずかながらヘムの構造変化が起こることが分かった。

3・3 ER ボルタモグラム測定の実際

ER ボルタンメトリーは、測定の原理としては交流ボルタンメトリーと同等であるが、後者の方法では電流を測定するので、ファラデー過程のみならず非ファラデー

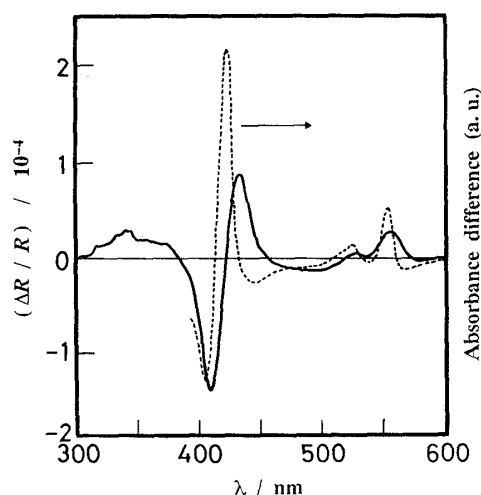


Fig. 3 ER spectrum of cytochrome c_3 adsorbed on a gold electrode in a 30 mM phosphate buffer solution

Conditions of the measurement were: $E_{\text{dc}} = -475 \text{ mV}$, $\Delta E_{\text{ac}} = 71 \text{ mV}$, $\omega = 90 \text{ s}^{-1}$, $t_c = 3 \text{ s}$, and sweep rate of λ ; 25 nm min^{-1} . The broken line represents the difference spectrum of cytochrome c_3 in solution phase.

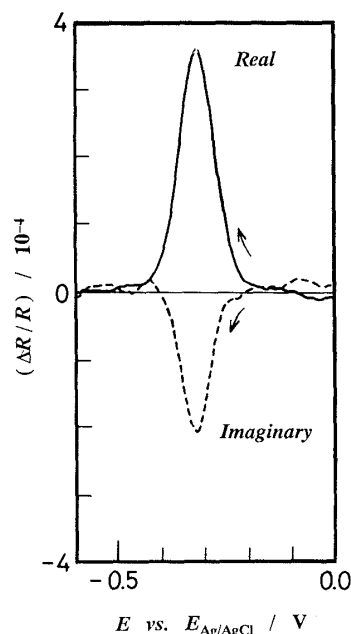


Fig. 4 ER voltammogram of Methylene Blue adsorbed on a basal plane pyrolytic graphite electrode in 1 M NaClO_4 solution

Solid line: real part; Broken line: imaginary part. Conditions of the measurement were: $\lambda = 612 \text{ nm}$, $\Delta E_{\text{ac}} = 14 \text{ mV}$, $\omega = 90 \text{ s}^{-1}$, $t_c = 3 \text{ s}$, and sweep rate of $E_{\text{dc}} = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

過程の寄与も含まれる。一方, ER ボルタンメトリーでは, 色の変化を伴う酸化還元過程のみが測定されるので, ER 応答にはファラデー過程のみが選択的に寄与する。従って, ER ボルタモグラムから, 吸着種の電子授受反応の速度と機構とに関する情報を得ることができる⁸⁾。

Fig. 4 に 1 M NaClO₄ 水溶液中で測定した, パイロリティックグラファイト上に単分子層吸着したメチレンブルーの ER ボルタモグラムを示す。吸着メチレンブルーの酸化還元による左右対称のピークが得られている。Fig. 4 から次のことが分かった。①ピークの位置より式量電位は -315 mV である。②実数成分と虚数成分とでピーク電位が等しいことから, 移動係数 (α) は 0.5 である。③ピーク高さの比 (実数成分/虚数成分) に $\omega/2$ を乗じた値が吸着種の電子移動速度定数 (k_0) に等しい, すなわち k_0 は 75 s^{-1} である。④ピークの半値幅から見掛けの反応電子数 n_{ap} を求めることができる⁸⁾, すなわち n_{ap} は 1.2 ± 0.2 である。

ER ボルタモグラムは, 複合系の反応機構の解析にも非常に有力な手段である。すなわち, 2 種類以上の色素が吸着して同時に反応している場合でも, 波長を選ぶことによって 1 種類の色素の反応のみに対応する ER 応答を選択的に得ることができる。

本論文で述べた装置に, 偏光測定や反射角依存性測定

ができる性能を付加し, 更に, 紫外域での測定ができるようにすれば, 単分子層以下の吸着層に対する分子配向をも含めた測定や, 可視域では透明な有機薄膜のキャラクタリゼーションが可能になると期待できる。現在, ER 法の表面分析手段としての確立を目指し, これらの改良を進めている。

ER 装置及び測定用プログラムの開発において(株)中川アプライドリサーチの中川英元博士の多大なるご助力を頂いた。ここに感謝する。測定に協力してくれた五十嵐聡工学修士と飯塚 淳君に感謝する。

文 献

- 1) R. J. Gale (Ed.): "Spectroelectrochemistry", (1988), (Plenum Press, New York).
- 2) 国松敬二: 表面科学, **11**, 8 (1990).
- 3) 伊藤絃一: 電気化学, **59**, 393 (1991).
- 4) C. H. Su, W. R. Heineman, *Anal. Chem.*, **53**, 594 (1983).
- 5) D. E. Aspnes, N. Bottka: "Semiconductors and Semimetals", Edited by R. K. Willardson, C. A. Speer, Vol. 9 (1972), (Academic Press, New York).
- 6) J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.*, **4**, 99 (1970).
- 7) C. Hinnen, R. Parsons, K. Niki, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **147**, 329 (1983).
- 8) T. Sagara, S. Igarashi, H. Sato, K. Niki, *Langmuir*, **7**, 1005 (1991).
- 9) T. Sagara, H. Murakami, S. Igarashi, H. Sato, K. Niki, *Langmuir*, in press.



Electroreflectance studies of adsorbed species on electrode surfaces. Takamasa SAGARA*, Hisakuni SATO and Katsumi NIKI (Department of Physical Chemistry, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

Instrumentation for electromodulated electroreflectance spectroscopy (ER) was demonstrated to analyze the electron-transfer processes of monolayer films of redox species adsorbed on electrode surfaces. The change in light absorption of the adsorbed species due to the redox reaction in response to ac modulation of the electrode potential was detected as a change in the light reflectance intensity from the electrode surface. The ER response was defined as being an ac response of the reflectance divided by the total reflectance. The total reflectance was controlled to be constant by using a negative feedback circuit. Measurements of ER spectra (ER response *vs.* wavelength) and ER voltammograms (ER response *vs.* dc electrode potential) were automated by using a personal computer. For the monolayer of a molecule possessing a $5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ absorption coefficient, the ER spectral measurement was attained in the wavelength range from 350 to 900 nm. The sensitivity, which was as high as 10^{-5} of the ER response, was achieved under the optimum conditions.

(Received June 20, 1991)

Keyword phrases

electromodulated electroreflectance spectroscopy; electron-transfer reaction of adsorbed species on electrode surface; instrumentation for electroreflectance spectroscopy; electroreflectance spectrum and electroreflectance voltammetry.
