

赤外・ラマン分光法による表面の研究

伊 藤 正 時

慶応義塾大学理工学部 〒223 横浜市港北区日吉3丁目14番地1号

(1982年3月12日 受理)

Infrared and Raman Spectroscopic Methods for Surface Studies

Masatoki ITO

Faculty of Science and Technology, Keio University
14-1, Hiyoshi, 3chome, Kohokuku, Yokohama 223, Japan

(Received March 12, 1982)

Infrared and Raman spectroscopic methods for surface studies using photon probes are reviewed briefly.

Infrared techniques offer the possibility of measuring at high resolution over a wide pressure range. This technique also has a particular advantages since infrared light sources do not influence or disturb the absorbed layer. Laser Raman spectroscopies are useful methods because there are no restrictions as to the accessible frequency range (50 to $4,000\text{cm}^{-1}$) or the ambient gas pressure (one atmosphere to UHV). The technique is unique in its ability to obtain vibrational data for adsorbed species at the water-solid interface. In the future, these spectroscopical techniques will undoubtedly be applied to the study of in-situ chemical reactions on well defined metals as well as electrode surfaces.

1. はじめに

固体表面の研究は近年著しく進展し、数多くの表面解析手段が開発されてきた。とくに LEED-AES-UPS-ELS 等の各手法を組み合わせることによってより確かな情報を得ることが出来る様になった。清浄な単結晶表面の表面構造・原子組成をまず明らかにした上で吸着種の電子・振動状態を調べ、吸着ボンドの特性を分子(原子)レベルで解明することが容易になりつつある。

しかしながら、電子をプローブとした実験方法はいずれも高真空を必要とするので、ガス圧の高い領域や固液界面での in-situ 測定は不可能である。又有機物の様な吸着分子などはビームによって分解したり脱着する他、配列の秩序構造を乱す可能性も大きい。ましてアモルファス金属や微粒子金属表面のキャラクタリゼーションは困難をきわめることであろう。このような分野では、紫外-可視-赤外域の低エネルギー光子をプローブとした分光学的な方法が有用である。赤外分光やラマン分光による振動スペクトルには分子レベルでの情報量が豊富に含まれている。この様な、原理自体は古典的な分光法であ

っても、観測方法にいろいろ工夫を凝らすことによって、EELS (電子エネルギー損失分光), IETS (非弾性電子トンネル分光) に勝るとも劣らない威力を発揮する手法が開発されている。ここではそのような手法を紹介し最近の成果について概観することにする。

2. 赤外分光法の応用

2.1 実験法

赤外スペクトルに現われるのは吸着質の情報であって基質について直接的に得られる知見はない。それゆえ、単結晶表面での吸着サイト、核形成、秩序性などを調べるためには、LEED, AES 等を赤外セルに組み込み、下地金属の対称性や周期についての情報を同時に観測する必要がある。Fig. 1 は装置の概略図である。通常試料部、分光器、検出器から構成されている。又各種測定方法(後出)によって試料の配置(I~IV)が異なる。

赤外光が金属表面に入射する時、平行偏光と垂直偏光の光とでは表面に生成する電場の強度が著しく異なる¹⁾。垂直偏光入射の場合入射角によらず反射波は入射波の逆位相で反射されるので合成定常波の振幅は小さ

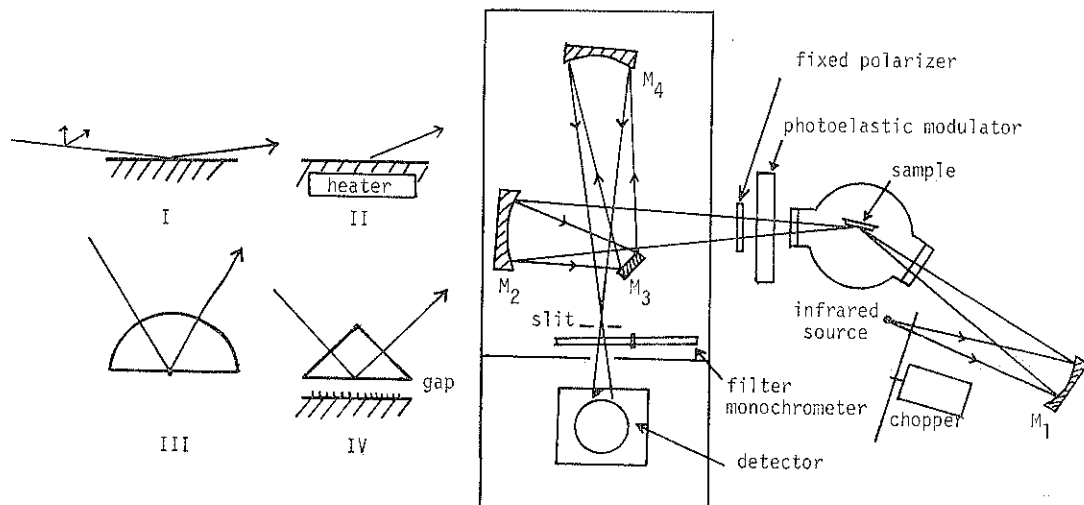


Fig. 1 Schematic diagram of the IRRAS spectrometer and various sample geometries.
I : IRRAS, LTIS, II : FTIS, III : ATR, IV : SEWS.

い。平行偏光の時は光が表面すれすれに入射すると表面で生ずる定常波の電場の強度は、透過法の場合と比較して数十倍増大する。Fig. 1 では、偏光子、光弾性変調板を用いて試料からの反射光の強度を変調している²⁾。(この場合光源からの光をチョッパーで切って二重変調を行なっている。この他に振動ミラーを用いて分光器への入射角度を変化させる波長変調法³⁾、3個の偏光子を組合わせて反射による位相の変化を求める赤外エリプソソ法⁴⁾もある。) 変調信号を HgCdTe 赤外検出器で受光しロックイン法で位相敏感検波を行う。これによって光源のドリフト、測定光路内のガス相による吸収の影響を完全にキャンセルした、表面種からのみの振動スペクトルを得ることが出来る。以下に各手法についての例をあげて説明する。

2.2 変調赤外反射吸収法

Bradshaw 等は上で述べた偏光変調赤外反射吸収法 (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy⁵⁾) を用いていろいろなパラジウム単結晶表面に CO が吸着した時に現われる吸収帯の振動数を比較した⁶⁾。そして被覆率 (θ) が小さく、吸着 CO 分子間の相互作用がない時の振動数が吸着サイトについての情報を与えることを示した。即ち金属の種類にかかわらず $2,050\text{--}2,120\text{ cm}^{-1}$ に吸収を示す CO は on-top 型に、 $1,880\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$ では 2fold サイト、 $1,800\text{--}1,800\text{ cm}^{-1}$ の間なら 3fold サイトに吸着している。更に θ の変化に対する吸収帯の振動数と半値幅およびスペクトルの形と強度を調べることによって、吸着 CO に関する長・短距離秩序構造、相転移、核形成、クラスター

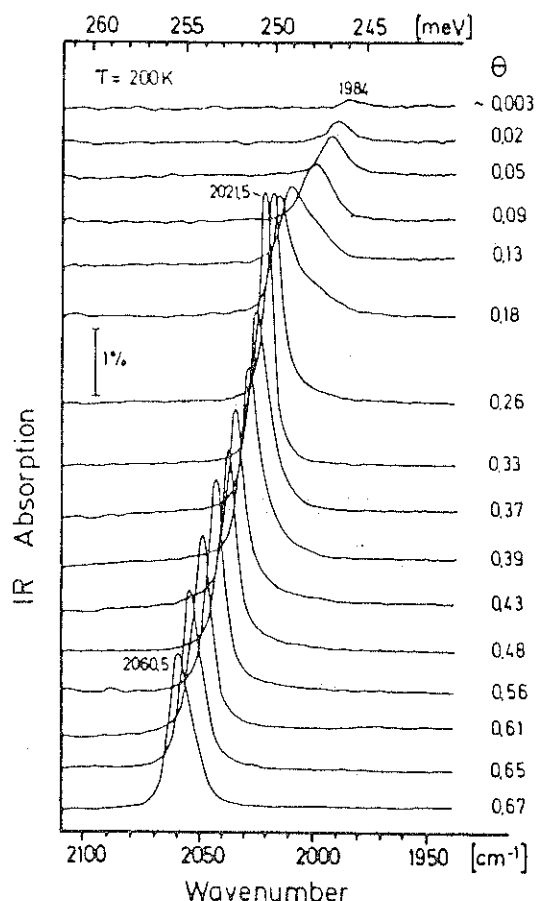


Fig. 2 Infrared reflection absorption spectra of carbon monoxide on Ru(001) surface.

サイズ等吸着層の横方向に関する相互作用についての知見が得られることを明らかにした⁷⁾。Fig. 2はRu(001)にCOが吸着した時のスペクトルである⁷⁾。 θ が0.2以下では波数シフトがとくに顕著にみられる。このような θ による振動数の変化は吸着COのdipole-dipole couplingに基づくものである⁸⁾。 θ が0.2-0.33及び0.5付近では波数シフトが緩慢となり、吸収帯の半値幅が狭くなる。これらはそれぞれ $\sqrt{3}$ 構造、 $2\sqrt{3}$ 構造の秩序相が成長していることを示している。COバンドの積分強度が $\theta=0.33$ で最大となりその後は弱くなることもdipole理論⁸⁾によってうまく説明されるし、クラスターサイズを求めることも可能である。Overend等は同様な方法でPt(110)に配向した箔の上に吸着したNOのスペクトルを報告している⁹⁾。NOのガス圧が 10^{-7} Torrから1 Torrの範囲でスペクトルが相当に変化し、下地温度によっても変ることを見出している。

光が試料面で反射される際の位相の変化を測定しフーリエ解析することによって吸収スペクトルを得る方法(赤外エリプソ法, Infrared Ellipsometric Spectroscopy)がある⁴⁾。この方法も高いガス圧雰囲気でのin-situ測定が可能でDignam等はNi(100)上のメタノールの分解反応を調べた¹⁰⁾。170Kまでの低温ではメトキシ基が生成し、230Kに昇温するとカルボニル基を含んだ中間体種、ホルミル基、 $\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ が生ずる。260K以上に加熱するとCOと H_2 に分解し、 H_2 は脱離する。表面がメタノールで飽和している時はホルミル基が安定であるが、メタノールの被覆率が小さいか、昇温すると分解し易くなる。Pritchard等は波長変調法を開発している。銅単結晶表面に吸着したCOの振動スペクトルを測定し、ステップやキンクを多く含んだ高指数面では振動数が高く現われることを報告している¹¹⁾。

2.3 フーリエ変換赤外発光分光法

干渉分光方式によるフーリエ変換分光法¹²⁾(Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy)は分散型分光法に比して格段に大きな光束を利用出来るので、単分子層以下の吸着種からの赤外発光のような微弱光を計測するには最適の方法である。最近、Allara等は試料部^{*}、干渉計、検出器等一切を77Kの低温に保って、背景による信号を極力抑えることにより銅表面に単分子層で存在するp-nitrobenzoic acid (PNBA)の300Kでの赤外発光スペクトルの測定に成功した¹³⁾。Fig. 3-(b)は平均6ÅのPNBAによるもので、装置から生ずる発光や検出器、ビームスプリッターなどに起因する特性に

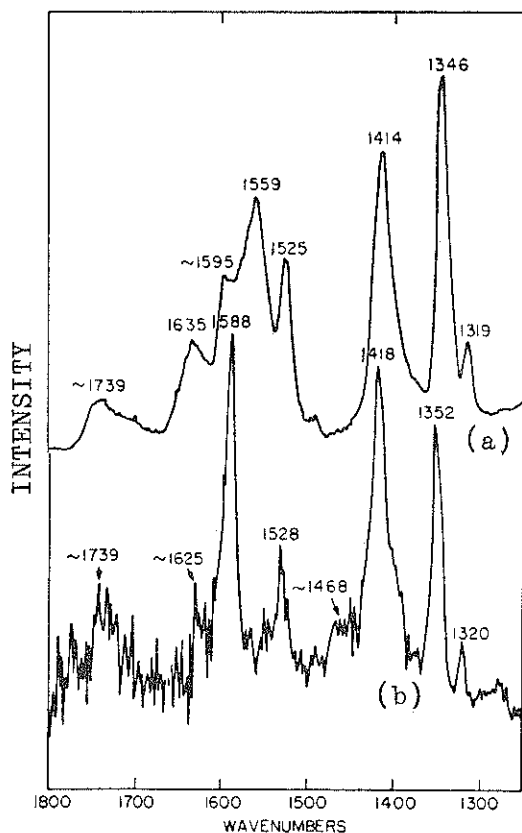


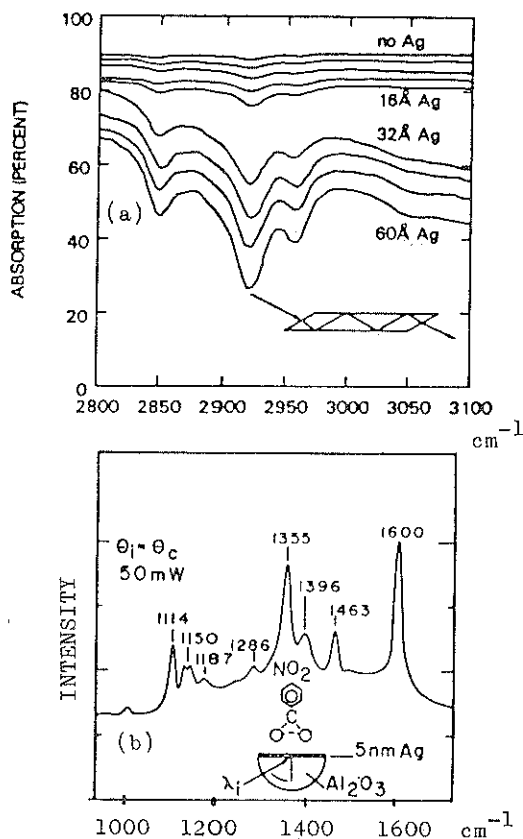
Fig. 3 (a) Infrared transmission spectrum of bulk copper p-nitrobenzoate on NaCl. (b) Infrared emittance spectrum of the monolayer PNBA sample.

ついて、吸着層のない銅表面のみの発光スペクトルと銅上のPNBAからの発光スペクトルの両方に補正を加えた後、後者から前者を差し引いたスペクトルであり、通常の透過スペクトルと対応出来るものである。1,528と1,352 cm^{-1} が NO_2 の逆対称、対称、1418と1,320 cm^{-1} はベンゼン骨格の、1,588と1,625 cm^{-1} はカルボキシル基の逆対称伸縮振動に帰属される。参考にあげたp-nitrobenzoate銅塩の透過吸収スペクトル(a)と比較して、強度、振動数共相当異なることがわかる。最も強度の強いバンドから推して 10^{-2} monolayerが検出限界であるが、まだまだ感度を上げる工夫は残っているといわれている。熱的に誘起された発光だけでなく赤外レーザーを照射したり、化学反応が起きることによって生ずる赤外発光を調べることも出来よう。高温、高圧下で起る触媒反応の研究にも応用されるものと思われる。

2.4 内部反射法

内部反射法¹⁴⁾(Attenuated Total Reflection)とは光が高屈率媒質で全反射する場合、空気側への光のしみ

* 試料自体は80-500Kまで温度可変であるが、干渉計入口までの光学系部分は77Kである。



出しを利用する方法である。媒質に制限があるのが欠点であるが水溶液との界面の研究等に有効である。但し、光のもぐり込み深さは μm にも達するのでこの様な薄い層の平均的な情報が得られる。最近になって、Fig. 1 で示される ATR プリズムに Ag を極く薄く蒸着することによって吸収強度が飛躍的に増大することが示された¹⁵⁾。Ag が島状であるという点が大切で、連続した膜では増大が見られない。厚い皮膜や界面での Ag の上の $35\text{\AA}$ 程度の領域の吸着層のみの信号が増幅される。高感度になる理由は未だよくわからないが、銀の表面プラズモン励起によって電場が増大するからといわれている。これは 3. で述べる巨大ラマン散乱の原因の 1 つでもあり、実際このような ATR 法によって単分子層吸着のラマンスペクトル (Fig. 4-(b)) が報告されている¹⁶⁾。Fig. 4-(a) に PNBA のプラズモン励起 ATR 法によるスペクトルを示してある。

表面プラズモンを直接入射ビームで励起することが出

Fig. 4 (a) Infrared absorption of the C-H mode of a monolayer of PNBA. The curves are for increasing thicknesses of a Ag overlayer. The monolayer sample is deposited on the two sides of the ATR plate. (b) Raman spectrum of PNBA chemisorbed on a 5nm Ag island film.

Table 1 各手法の比較

	Techniques	Sensitivity	Remarks	References
赤 外	PMIRRAS (IES など含む)	CO で θ が $\sim 10^{-3}$ 有機物では $\sim 10^{-1}$	共存ガス相の信号を除ける。	2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11
	FTIES	PNBA などの有機物で θ が 10^{-1}	77K の低温で動作するフーリエ干渉計があれば $\theta \sim 10^{-2}$	12, 13
	(プラズモン励起) ATR	同じく有機物で $\sim 10^{-1}$	電極表面の観測に適している。	14, 15
	SEWS	有機物で $\sim 10^{-1}$	赤外域の半導体レーザーが使用出来るようになれば更に見込みがある。	17
	LTIS	CO では $\sim 10^{-4}$	4K 以下の極低温でしか計れない。蒸着膜の様な薄い試料であること。	18
ラ マ ン	RRS	色素などで $\sim 10^{-1}$	励起光付近に吸収をもつ試料に限られる。	20, 21, 22, 24
	SERS	オージェ(AES)分光に近い高感度を示す。有機物では $\theta \sim 10^{-2}$	下地金属 Ag, Au, Cu などに限られるのが欠点。電極表面の観測に有効。	16, 25-33
	SPRGS	有機物で $\sim 10^{-1}$	すべての系で観測できる。時間分解による動的挙動の解析が可能。	34
	PMRS	有機物で $1 \sim 10^{-1}$	電極電位によって存在状態や濃度に変化する化学種の情報のみ選択的に測定される。	23, 24

来ない場合でも Fig. 1-IV で見られる様な ATR 法を用いることにより、プリズムの下にしみ出た光によって励起される様になる。こうした表面プラズモンによっても振動スペクトルが得られる¹⁷⁾。(Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy という。)

この他に試料自身を極低温に保って検出器を兼ねる Low Temperature Infrared Spectroscopy 等もあるが¹⁸⁾、種々の手法についての比較、長短所を Table 1 に整理したので参照して頂きたい。赤外分光法全般について言えることは、高い圧のガスが共存していても測定に影響を与えないこと、高分解能分光が可能であるから、数 cm^{-1} 程度のバンドシフト等の検出も容易であること、吸着種の表面での配向についての知見も得られること、等であろう。又吸着相に damage を与えることが全くない点も大切である。

3. レーザーラマン散乱法の応用

3.1 実験法

装置はレーザーの単色光源と分光器及び検出システムからなっている。試料部周辺についての概略を Fig. 5 に示す。粉末試料の場合には錠剤にすることが多い。濃く着色した試料では軸はずしレンズを回転するか試料を回転して、試料に当たるビームの位置を絶えず変えて吸着種の脱着を防ぐ。試料に含まれる不純物から強い螢光を発することが多いので酸素中で加熱脱気の治療を行う。鏡面試料の場合、次に述べる様な特別の場合を除けば、一般に低感度であるので、励起光の偏光状態と入射角 (θ) およびラマン光の測定角 (φ) を適切に選ぶことが大切である¹⁹⁾。

3.2 共鳴ラマン散乱法

共鳴ラマン散乱 (Resonance Raman Scattering) は通

常のラマン散乱に比べて $10^4 \sim 10^6$ 倍程も強度が増大する。この共鳴ラマン効果²⁰⁾を利用することによって高感度な測定が可能になる。この場合、試料が励起光を吸収して分解し易いので上で述べた様な注意が必要である。半導体電極²¹⁾や金属電極²²⁾に吸着した色素を始めとして電極表面の観測によく用いられている。

3.3 変調ラマン分光法

電極電位を一定電位の近傍で振って電位変調を行い、周期的に変化するラマン散乱強度をシンクロナスフォトンカウンタによりデジタル位相検波する電位変調ラマン分光法が開発された²³⁾。(Polarization Modulation Raman Spectroscopy) これによって溶媒や支持電解質のラマン光、螢光、雑音等電位によって強度の変化しない信号は除去されて、電極界面に存在する化学種で電位によって変化した化学種のための情報が得られる。末高等は電極表面上でヘプチルピオロゲン (HV^{2+} 無色) が還元して生じたカチオンラジカル (HV^+ 赤紫色) のモノマー、ダイマーのスペクトルを報告している²⁴⁾。反応は可逆的で速やかに起るが、酸化還元電位をはさんで、10 Hz の電位変調速度に追従したラジカルイオンの膜厚は $20 \text{ \AA}$ 程度であり、共鳴ラマン効果によって強度が増大して測定出来た。電極表面には絶えず新しい皮膜が生きているという点が重要である。

3.4 巨大ラマン散乱法

金属あるいは金属電極表面上の吸着分子が単純に共鳴ラマン効果では説明出来ない系で異常に強いラマン散乱を示す現象、Surface Enhanced Raman Scattering, が最近話題になっている²⁵⁻²⁷⁾。銀電極ピリジンの系で初めてこの現象が観測されて以来、電極系に限らず超高真空中の清浄な Ag 表面²⁸⁾ や Cu, Au, Hg を初めとし Ni, Pt 蒸着表面上でも見出されてきた²⁹⁾。一方理論的な研究も始まり、この方面の進歩は著しいものがある。又各方面での解説もなされている³⁰⁻³²⁾。ここではごく最近の例をとりあげ、その現状を概観するにとどめる。

末高等は銀電極上のメルカプトベンゾチアゾール (MBT) の SERS を報告をした³³⁾。Fig. 6(a) は 0.1 mol/l の MBT 溶液のラマンスペクトルであるが 1×10^{-7} 及び $1 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の希薄溶液での電極界面からのラマンスペクトル (b) は殆んど (a) と同じ S/N の強い振動スペクトルを与える。この濃度はセルの溶液中の MBT がすべて電極に吸着したとしても (roughness factor 2 として) 単分子層程度と見積もれる量である。更に希薄な溶液からの濃度変化による散乱ラマン強度を調べると、単分子層が達成された時点で強度が飽和してしまい 2 層以上の MBT からの SERS の寄与はあまりない。これは表面と吸着結合が出来ると、表面プラズモ

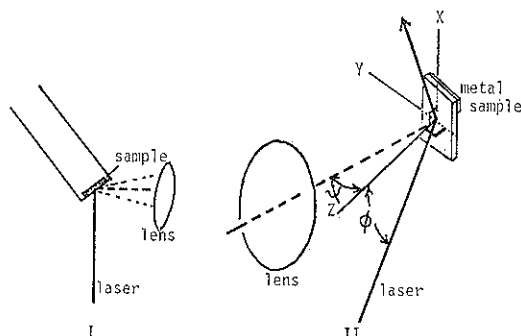


Fig. 5 Schematic diagram of laser illumination geometries. The lens is the collection lens of the spectrometer.

I : for high surface area sample

II : for flat sample

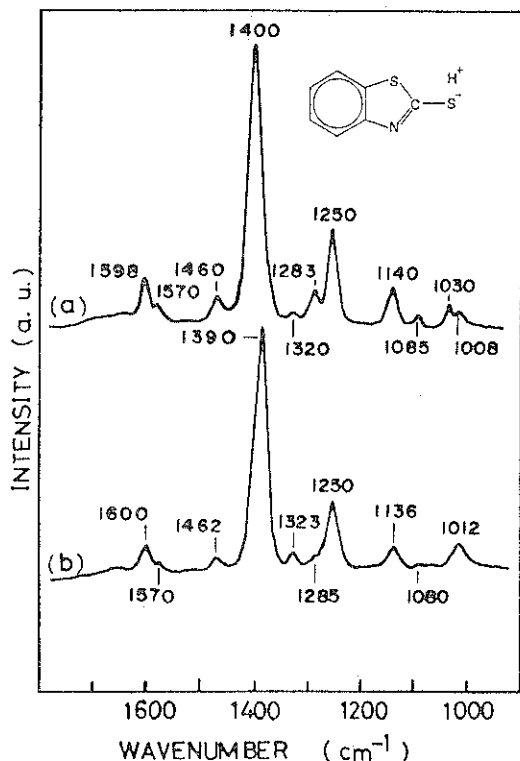


Fig. 6 Raman spectra of mercaptobenzothiazole adsorbed on a silver electrode in a neutral aqueous solution.

(a) MBT dissolved in a basic aqueous solution. concentration: 0.1 mol/l

(b) Adsorbed MBT on Ag electrode. solution concentration: 1×10^{-7} mol/l
electrode potential: -0.6 V

ンの光励起によって吸着種の振動モードがカップルできるようになり、1種の共鳴ラマン散乱様の現象が起るためと思われる。

SERSの起る主たる原因としては、①粗い金属表面では可視光によって表面プラズモンが励起されその電場効果のためと②平滑な金属でもSERSが観測出来ることがあるがそれは原子レベルでの粗い表面（例えばAg金属表面にAg原子がとび出しているような）に吸着した吸着種の共鳴ラマン散乱類似の現象によるため等の説があげられている。もし②の様な説明が正しいとすると、SERSは水溶液中での腐食防食機構の研究、不均一系触媒反応の様な研究に応用されることが大いに考えられる。

3.5 ピコ秒ラマン利得分光法

Allara等は金属や吸着種に全く何の制限もないすべての系で高感度を示すピコ秒ラマン利得分光法, Surface

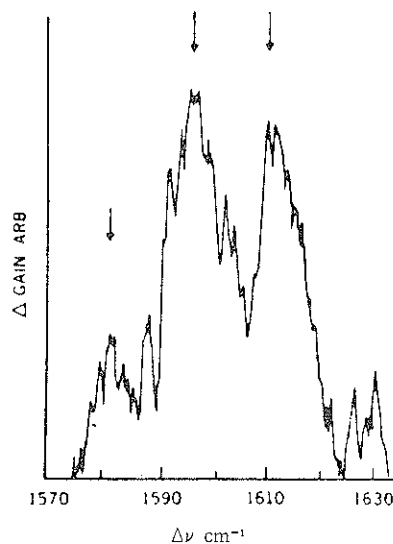


Fig. 7 Raman gain spectrum of a monolayer of PNBA on a thin film of alumina.

Picosecond Raman Gain Spectroscopy を開発した³⁴⁾。この方法は Ar レーザービームを2つに分けてモード同期色素レーザーを2台同時発振させる。この発振線の一方（励起ビーム ω_p ）には電気光学変調器を通して強度変調を行ない、他方（ストークスビーム ω_s ）には遅延光学路を通す。両者を試料に照射してラマン利得による ω_s の強度変化をロックイン増幅器で検出するものである。ラマンスペクトルは $\omega_p + \Delta\omega$ の波長を可変させて求める。Fig. 7 は NaF 基板に薄く蒸着された Al_2O_3 膜 ($\sim 40 \text{ \AA}$) 上に展開した PNBA monolayer のラマンスペクトルである。 $1,610 \text{ cm}^{-1}$ はベンゼン骨格によるものであるが、 $1,600$ と $1,580 \text{ cm}^{-1}$ のバンドは強く focus されたビームによって試料が分解し、その分解生成物によるものではないかと思われる。

高い感度を得られる理由は主として、大きいエネルギーをもつパルスを用いていること、強度変調によるロックイン検出でノイズを落していること等による。この方法は時間分解による吸着分子の動的挙動を直接的に知る手段ともなる。

以上の様にラマン散乱法は赤外分光法の長所を大体において備えているが、最も重要な点は $50\text{--}4,000 \text{ cm}^{-1}$ の全スペクトル領域を高分解能で測定出来ることと水溶液中での測定が可能であるということであろう。

4. おわりに

赤外・ラマン分光の表面研究への応用という意味で従来圧倒的に数多く利用されている方法は勿論シリカ、アルミナないしそれに担持された金属微粒子や金属酸化物

表面のような表面積の大きな試料を用いる方法である。しかしここではそれらの手法がすでに馴染み深いという理由で全部省略した。鏡面反射分光法³⁵⁾(可視-紫外及び極紫外からのエネルギー-反射率の変化から電子状態を解析する方法)や光音響分光法³⁶⁾なども有用な手法である。これらについては個々の文献に当て頂ければ幸いである。

文 献

- 1) R. G. Greenler : J. Chem. Phys. **44** (1966) 310.
- 2) W. G. Golden, D. S. Dunn, J. Overend : J. Catalysis **71** (1981) 395.
- 3) J. Pritchard, T. Catterick, R. K. Gupta : Surface Sci. **53** (1975) 1.
- 4) R. W. Stobie, B. Rao, M. J. Dignam : Appl. Opt. **14** (1975) 999.
- 5) A. M. Bradshaw, F. M. Hoffmann : Surface Sci. **52** (1975) 449.
- 6) A. M. Bradshaw, F. M. Hoffmann : Surface Sci. **72** (1978) 513.
- 7) H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, A. M. Bradshaw : Surface Sci. **93** (1980) 431.
- 8) M. Scheffler : Surface Sci. **81** (1979) 562.
- 9) D. S. Dunn, M. W. Severson, W. G. Golden, J. Overend : J. Catalysis **65** (1980) 271.
- 10) F. L. Baudais, A. J. Borschke, J. D. Fedyk, M. J. Dignam : Surface Sci. **100** (1980) 210.
- 11) P. Hollins, J. Pritchard : Vibrational Spectroscopy Applied to Adsorbed Species, ACS Symposium Series Vol. 51 (1980) p. 137.
- 12) P. R. Griffiths : Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Chemical analysis Vol. **43**, John Wiley & Sons.
- 13) D. L. Allara, D. Teicher, J. F. Durana : Chem. Phys. Letters **84** (1981) 20.
- 14) G. L. Haller, R. W. Rice, Z. C. Wan : Catal. Rev. **13** (1976) 259.
- 15) A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang : Phys. Rev. Letters **45** (1980) 201.
- 16) R. Dornhaus, R. E. Benner, R. K. Chang, I. Chabay : Surface Sci. **101** (1980) 367.
- 17) Y. J. Chabal, A. J. Sievers : Phys. Rev. Letters **44** (1980) 944.
- 18) R. B. Bailey, T. Iri, P. L. Richards : Surface Sci. **100** (1980) 626.
- 19) R. G. Greenler, T. L. Slager : Spectrochim. Acta **29A** (1973) 193.
- 20) 例えば島内武彦, 田隅三生, 原田一誠編 : レーザーラマン分光学とその応用, 化学の領域, 増刊 **115**号 (1977) 南江堂。
- 21) H. Yamada, Y. Yamamoto : J. Chem. Soc. Faraday I **75** (1979) 1215.
- 22) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne : J. Electroanal. Chem. **84** (1977) 1.
- 23) W. Suétaka, M. Ohsawa : Appl. Surface Sci. **3** (1979) 118.
- 24) M. Ohsawa, K. Nishijima, W. Suétaka : Surface Sci. **104** (1981) 270.
- 25) M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McGuillan : Chem. Phys. Letters **26** (1974) 163.
- 26) M. G. Albrecht, J. A. Creighton : J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 5215.
- 27) A. Otto : Appl. Surface Sci. **6** (1980) 309.
- 28) J. E. Rowe, C. V. Shank, D. A. Zwemer, C. A. Murray : Phys. Rev. Letters **44** (1980) 1770.
- 29) H. Yamada, Y. Yamamoto : Chem. Phys. Letters **77** (1981) 520.
- 30) 上羽 弘 : 日本物理学会誌 **36** (1981) 513.
- 31) 渡辺 正 : 化学 **36** (1981) 357.
- 32) 山田晴河 : 分光研究 **30** (1981) 269.
- 33) M. Ohsawa, H. Matsuda, W. Suétaka : Chem. Phys. Letters **84** (1981) 163.
- 34) J. P. Heritage, D. L. Allara : Chem. Phys. Letters **74** (1980) 507.
- 35) 例えば, Symposia of the Faraday Soc. **No. 4** (1970).
- 36) 合志陽一 : 本誌 **1** (1980) 67.