

入門講座

物理分析入門—初めて使う人のために— 13

ラマン分光法の原理と応用事例

Principles and Applications of Raman Spectroscopy

高橋貴文

Takafumi Takahashi

新日鉄住金(株)

先端技術研究所 解析科学研究部

主任研究員

1 はじめに

物質に光を照射すると散乱光が生じる。この散乱光の中には、入射光とわずかに振動数が異なる散乱光が含まれている。これがラマン散乱光であり、1928年、C.V.RamanとK.S.Krishnanによって発見された¹⁾。

ラマンスペクトルとは、上記の入射光とラマン散乱光の僅かな振動数の差に基づくスペクトルであり、分子の結合に関する情報を与えてくれる。このラマンスペクトルに基づいて、物質の同定、構造解析等を行う実験法が、ラマン分光法(Raman spectroscopy)である。

ラマン分光法は、赤外分光法とともに振動分光法の一種であり、両者は相補的な役割を果たす。非常に単純化した捉え方となるが、一般的に、ラマン分光法は分子の骨格構造解析に有効であるのに対し、赤外分光法はOH等の官能基の解析に有効である。

近年、ラマン分光法と顕微鏡を組み合わせたラマン顕微鏡の技術発展が著しい。従来の顕微ラマン装置と比べると、測定が高速化され、イメージング分解能も数百nm~1μm/pixel程度と向上している。ラマン顕微鏡では、化学構造の種類と場所を特定するケミカルイメージングが可能である。また、単なる化学構造の分布だけでなく、半値幅や波数シフトなどをパラメータとすることで結晶性や応力分布などの解析も可能である。このように、多様な指標を用いることができるという点で、核磁気共鳴分光を応用したMRI(磁気共鳴イメージング)と似ている。本稿では、ラマン分光法の原理を説明するとともに、その応用事例について紹介する。尚、ラマン分光に関しては他に優れた教科書^{2,5)}もあるので、適宜、これらも参照して頂きたい。

2 ラマン分光法の原理と特徴

2.1 原理

物質に光が照射されると、吸収、透過、散乱、屈折など様々な現象が起きる。光散乱は、入射した光の一部が様々な方向に散らされる現象であり、波長の短い青い光の方が散乱されやすいことが知られている。この光散乱現象は、物理的には次のように捉えることができる。図1に電場内での非極性2原子分子(中性分子)の挙動を模式的に示す。入射光によって、分子内部に電荷の偏り(分極)が生まれ、双極子モーメントが発生する。この誘起双極子の大きさは、電子雲の歪み程度に依存しており、これを分極率(α)で表す。この誘起双極子モーメントの振動に起因して電磁波が再放出され、この電磁波がさらに別の分子に伝播し、新たな電磁波発生源となり伝播してゆく。散乱光とは、こうした物質と光との相互作用によって生じる電磁波のことであり、それゆえ、物質を構成する分子の構造(化学構造)についての情報を内包している。

散乱光には、入射光と同じ周波数を持つレイリー(Rayleigh)

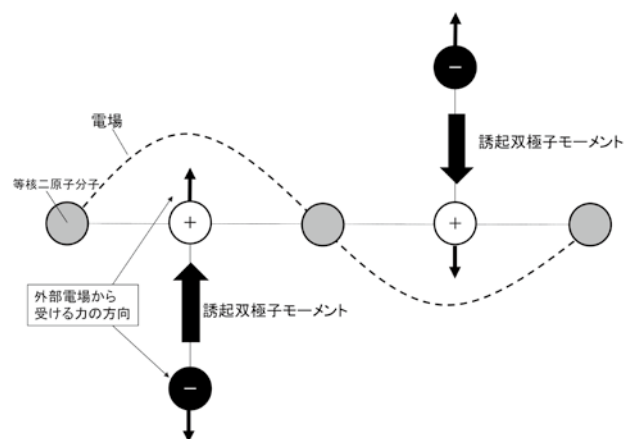


図1 光(電磁波)と分子の相互作用

散乱光と、周波数が異なるラマン (Raman) 散乱光が含まれる。散乱光の大部分はレイリー光で占められ、ラマン散乱光は少ない。レイリー光の強度は入射光強度の 10^{-3} 以下であるのに対し、ラマン散乱光は、レイリー光よりさらに強度が弱く、入射光強度の 10^{-9} 以下である。

図2に、ラマンスペクトルの一例を示す。ラマンスペクトルは、横軸に励起光とラマン散乱光の振動数の差を波数 $[\text{cm}^{-1}]$ でとり、縦軸に強度をとったものである。多くのラマン分光測定では、紫外、可視、赤外領域の単一周波数を持ったレーザーを励起光として用いる。この場合、励起光が可視領域にあれば、ラマン散乱光もまた可視領域に観測されることになる。ラマン散乱光には、入射光より周波数が低いストークス線と、周波数が高いアンチストークス線の2種類が含まれており、両者の比は温度依存性を示す。分子が基底振動状態にあれば、光照射によってストークスラマン散乱を示し、振動励起状態にあればアンチストークス散乱を示す。殆どの分子は、室温下では基底状態にあるので、通常、ストークス線の方が、アンチストークス線より十分に強度が強い。従って、多くのラマンスペクトル測定においては、ストークス線を観測する。

ラマン散乱光の強度 I は、次のように与えられる²⁾。

$$I \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 I_0 は、励起レーザー強度、 N は散乱分子数、 ν は励起レーザー周波数、 α は分子の分極率、 Q は基準振動の振幅を表す。この式には、ラマン分光法の重要な特徴が示されて

いる。1つは、分極率 α の変化を伴う分子だけがラマン活性であり、強度は分極率の変化の2乗に比例していること。2つ目には、ラマンの信号強度は濃度 (N) に比例するので、定量が可能であるということ。最後に、レーザー波長を短くする、または照射レーザー強度を強くすると、ラマン散乱強度も強くなるということである。

レーザー照射による侵入深さは、物質の吸光係数によって変化する。侵入長の定義は、入射光 I_0 の強度が $1/e$ になる侵入距離である。よく知られたLambert-Beerの法則より、吸光係数 α $[\text{cm}^{-1}]$ とすると、レーザーが侵入する距離 (L) は、以下のように見積もられる。

$$L = \frac{1}{2\alpha} \dots\dots\dots (2)$$

例えば、波長488nmで吸光係数が 2.5×10^4 $[\text{cm}^{-1}]$ の物質について、レーザー波長488nmでラマン分光測定を行うと表面から200nm程度の情報を反映したラマンスペクトルを測定していることになる。

2.2 分子の対称性とラマンスペクトル

ラマン分光法で分子のどのような振動が検出できるのかを理解するには、分子の対称性について理解することが重要である。分子対称性については他参考書⁶⁾に譲るとし、ここでは簡単な例を用いて、ラマンスペクトルと赤外スペクトルの比較からラマン分光法で観測できる振動モードを具体的に説明する。

図3に、対称分子の1つ、ベンゼン (C_6H_6) のラマンスペクトルおよび赤外スペクトルを示す。この図の中で、主な

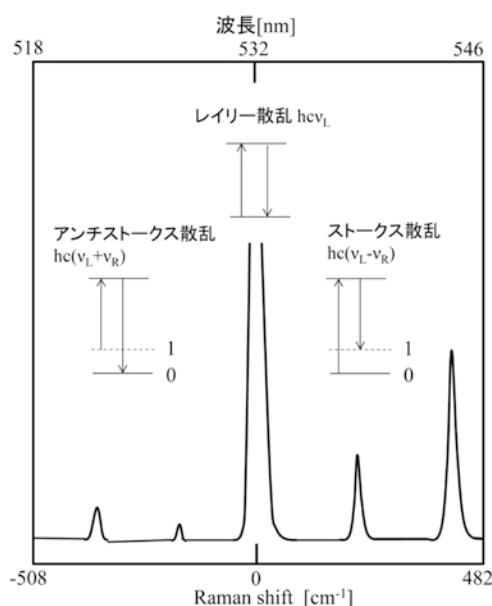


図2 散乱光のエネルギー準位とラマンスペクトル

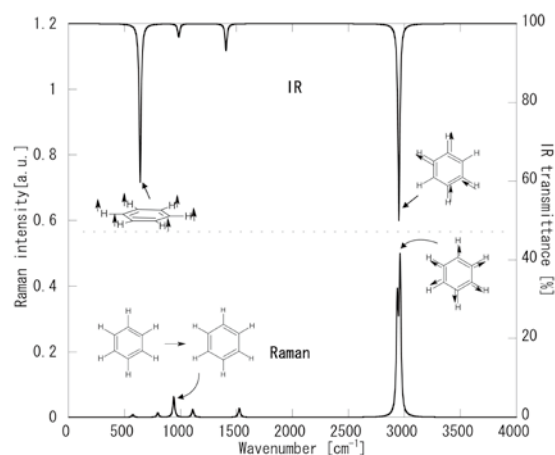


図3 ベンゼン (C_6H_6) のラマンおよび赤外スペクトル
図下：ラマンスペクトル、図上：赤外スペクトル。
スペクトルは、量子化学計算プログラムGAMESS⁷を用いて、基底関数6-31G^{**}、B3LYP-DFT計算により求めた理論的スペクトル。横軸はスケールリングファクターによって補正済みであるが、実測値とは若干、観測波数や強度が異なる。また、ラマンスペクトルと赤外スペクトルを同図上に表示しているため、横軸はラマンシフトではなく、wavenumber (波数) と表示している。

振動バンドについて、どのような振動モードに対応するかを示している。ラマンスペクトルでは、CHの対称伸縮振動 (3082cm^{-1}) やベンゼン環の呼吸振動 (980cm^{-1}) を観測することができる。この場合、双極子モーメントは変化しないが、分極率が変化するのでラマン活性かつ赤外非活性である。一方、赤外スペクトルにおいては、CHの非対称伸縮振動 (3370cm^{-1}) や変角振動 (667cm^{-1}) を観測することができる。この場合、双極子モーメントは変化するが、分極率は変化しないのでラマン非活性である。

以上、ここで示した簡単な例からも分かるように、ラマン分光と赤外分光とは相補的な関係であり、各手法で検出可能な振動モードは、分子の対称性からある程度予測可能である。

2.3 ラマンスペクトルの帰属と解釈

ラマンスペクトルから物質同定を行う際には、一般的な方法として、データベースに集積された標準物質のラマンスペクトルと照合を行う。データベースには、有償・無償両方があり、さらに登録物質の観点から有機物質は充実しているが無機物質は少ないもの、あるいはその逆等、それぞれに特徴がある。全体的な傾向として、ラマンのデータベースは赤外ほど充実していないため、自ら標準試料を測定してスペクトルを収集する必要もある。データベースと照合する方法では、各ラマンバンドを帰属しなくても、短時間で物質を同定できるメリットがある。一方、観測されたラマンバンドと化学結合との関係を詳細に解析すれば、化学構造をより深く理解し、メカニズムを考察する際に役立つ。現在、量子化学計算^{7,9)}により分子の振動モード解析し、ラマンスペクトル／赤外スペクトルを予測することも可能になっている。実測スペクトルと理論的スペクトルとを比較・検討することによって、単なるラマンバンドの帰属にとどまらず、注目すべき振動バンドを見つけ出し、材料開発の指針を得ることも期待できる。

2.4 ラマン分光装置

現在、多くのラマン分光装置は、顕微鏡との組み合わせであることから、ここでは顕微鏡型ラマン分光装置に絞って説明する。FT-ラマン装置については、他の文献¹⁰⁾を参照いただきたい。顕微鏡型ラマン装置は、主に顕微鏡、分光計、検出器、励起レーザー、制御用PCから構成されている (図4)。

顕微鏡は、光学顕微鏡を基本とし、これに電動ステージが組み込まれている場合もある。ラマン分光法と顕微鏡を組み合わせることで、幾つかのメリットが生まれる。1つは、光学顕微鏡で観察しながら目的位置を定めてレーザー照射ができるので、微量サンプルの分析が可能となることである。更に、共焦点光学系の採用により、焦点以外のマトリクスから生じる蛍光等の妨害シグナルを低減し、目的箇所のラマンスペク

トルを効率よく取得可能となることである。

励起レーザーは、多くの装置で連続発振型のものが使われおり、アルゴンイオンレーザー等の気体レーザー、半導体レーザー、固体レーザーなどが搭載されている。目的に応じて、紫外～可視～赤外領域のレーザー波長を選択できる。ラマンスペクトルを測定するには、レーザー自体の発振線幅はおよそ 1cm^{-1} 以下で、かつ長時間の発振安定性が必要とされる。現在の顕微鏡型ラマン装置には、選択した領域のラマンスペクトルを網羅的に測定するため、レーザー光走査方式、ステージ走査方式、両者併用の走査方式などが搭載されている。

顕微鏡型ラマンの分光計は、回折格子を備えたシングルモノクロメーターあるいはトリプルモノクロメーターで構成されていることが多い。モノクロメーターの前段部にはフィルターが設置され、選択的にレイリー光を減衰させる。一般的なフィルターとして、エッジフィルターやノッチフィルターがあり、エッジフィルターではストークス散乱のみ検出可能であるのに対し、ノッチフィルターを用いるとストークス散乱とアンチストークス散乱の両方を検出可能となる。ラマン散乱光は、フィルターを通してモノクロメーター内に導入され、分光されて検出器へ到達する。

現在、殆どのラマン分光装置では、検出器としてCCDが採用されている。CCDは、 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 程度の素子を2次元に配置したものである。CCD検出器は、感度が波長に依存する (波長感度特性) ため、搭載したレーザー波長に応じて、感度を損なわないように最適な検出器を選択する必要がある。従って、紫外領域と赤外領域のレーザーを装置に搭載し、1つのCCD検出器で高感度な分析を期待することは無理があり、ユーザー側がニーズを踏まえて、搭載するレーザー波長領域を絞りこむことが大切である。

CCD検出器では、ラマン散乱光が微弱であるため、CCD素子を仮想的に結合して1ピクセルあたりのS/Nを改善す

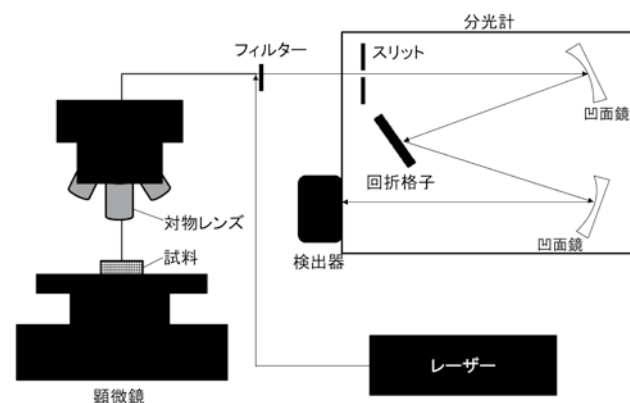


図4 ラマン顕微鏡装置構成の概要：分光計はシングルモノクロメーター仕様

る、ビニングという操作が行われる。ビニングはS/N改善には有効であるが、空間分解能低下を招く場合もあるので注意が必要である。また、CCD検出器のピクセル数には、256, 512, 1064等の制限がある。よって、モノクロメーターの回折格子の刻線数が少なければ、広い波数範囲のラマンスペクトル測定が可能となるが、この場合スペクトルの波数分解能は低下する。これに対し、刻線数が多ければ、波数分解能は向上し、迷光の影響を低減できるメリットはあるが、一方で観測可能な波数領域は狭くなり、ハードウェアへの要求精度も高くなる。実際の測定時には、これらの点を踏まえて、目的に見合った回折格子を選択する。

制御用PCでは、顕微鏡画像を見ながら測定領域や条件の設定をしたり、データ解析を行う。制御用ソフトと解析用ソフトが独立であれば、測定中もデータ解析を進めることができる。ただし、ラマンイメージング測定ファイルは、多数のスペクトルデータを内包しているためデータ容量は大きくなる傾向にあり、PCへの負荷は大きくなることに注意が必要である。

2.5 試料形態とその取り扱い

ラマン分光測定のための試料前処理は、基本的に簡便である。また、測定自体も真空不要で、大気環境下で実施可能であるので、含水試料もそのまま測定できる。液体試料は、透明なガラスあるいはプラスチック製のセルに入れたまま測定可能である。粉体試料については、カバーガラスやその他試料台の上に、数十mg～数g程度置くだけで十分である。粉体の粒径が小さい場合、レーザー光を照射した際に迷光が発生し、ラマンバンドが殆ど観測されない場合もある。この場合には、レーザー出力を下げて、取り込み時間（露光時間）を長めに設定すると、スペクトルが改善される場合がある。

2次元のイメージング測定を実施する場合には、平面性を担保する必要がある。固体試料に関しては、タブレットにする錠剤成型や埋め込み研磨により試料調製が可能である。ただし、加圧によって多結晶化し、本来の構造とは変わってしまう試料もあるので、錠剤成型には注意が必要である。固体より柔らかいゲルのような試料であれば、カバーガラスに挟む方法なども使うことが可能である。

3 応用事例

以下に、ラマン分光法を用いた解析応用例について紹介する。尚、ここで示す応用例は、通常の顕微ラマン装置を想定し、基本的な測定に基づくものである。この他のラマン分光測定として、やや特殊な測定法にはなるが、表面増強ラマン²⁶⁾やCARS (coherent anti-Stokes Raman scattering)²⁷⁾といった技術もある。これらについては、鉄鋼分野ではニーズ

が少ないと考えられることから本稿では割愛するが、興味を持たれた方は参考文献を参照して頂きたい。

3.1 SiO₂化学構造の識別と分布解明

元素組成は同じであっても、化学構造がわずかに異なるために振動モードに違いが生じる場合がある。ラマン分光法は、こうした化学構造の違いを抽出し、画像化するための強力な分析ツールである。その一例として、SiO₂試料の顕微ラマン分析結果を紹介する。SiO₂の代表的鉱物は石英 (quartz) であり、鉄鉱石の脈石としてもしばしば見出される。また、SiO₂には石英以外の形態として、工業的なプロセスの副生成物として生じるアモルファス状シリカもある。

図5に元素組成がSiO₂約100%試料のラマンスペクトルを示す。492cm⁻¹ (成分A) および520cm⁻¹ (成分B) にラマンバンドが観測されており、化学構造の異なる2種類のSiO₂が存在していることが分かる。成分Aのラマンシフトは石英のものと一致した。一方、成分Bは、データーベースとの照合では該当するものを見出せなかったが、高波数シフトを示していることから、石英に比べてSi-O間の結合が若干弱い構造であることが推定される。

ここで、観測された2つのラマンピークを用いると、図5に示すようにA,B各成分の分布を把握することができる。成分A (緑) が比較的細かい粒径で分布しているのに対し、成分B (赤) は見かけ上、粗大な固まりとして存在していることが分かる。

以上のように、顕微ラマン分光法を使うと、化学成分だけでは捉えきれない構造的差異を明確にし、その2次元分布を把握することが可能である。

3.2 セメント硬化体のラマンイメージング

セメント材料自体は、研究の歴史が長いにも関わらず、特性や構造に未知の部分が多く残されており¹¹⁾、材料科学の視点から興味深い研究対象である。また、ポルトランドセメントは比較的安価であるため、製鉄プロセスにおいては、造粒・塊成化のためのバインダーとして使用されることがある¹²⁾。そのため、セメント水和過程における化学構造変化を解き明かすことは、プロセス開発の指針を得るうえでも重要である。

セメント硬化体は、時間経過とともに、化学構造や組織 (主に空隙構造) が変化する複雑な現象である。従って、水和熱解析、化学構造解析、表面・組織解析など複数のアプローチが必要とされる。ここでは、化学構造の解析法の一つとして、ラマン顕微鏡を用いたCa (OH)₂の分布解析について紹介する。尚、セメント材料へのラマン分光法の応用については、他参考文献も参考にしていきたい^{13, 14)}。

Ca (OH)₂は、ポルトランドセメントの水和によって生ずる

主要な水和物の1つであり、その挙動はセメント硬化プロセスを考えるうえで重要である。図6にCa(OH)₂のラマンスペクトルを示す。これを見ると、高波数の3620cm⁻¹にラマンバンドが観測されていることが分かる。一般的には、OH等官能基の観測や同定は赤外分光法の方が有利と言われるが、試料によっては、ラマン分光法で明瞭に観測できるケースがある。

図7に示すように、高波数側のラマンピークを用いて、水和反応開始から72時間後までCa(OH)₂の分布を追跡した。この結果をみると、時間経過とともにCa(OH)₂の分布は、次第に細粒化していることが分かり、空隙構造が微細化していることと整合的な結果を得られた。今後、Ca(OH)₂に限らず、クリンカー（未水和セメント鉱物）、その他水和物の分布状態解析への展開も考えられる。

3.3 炭素材料の高温その場 (In situ) ラマンスペクトル測定

ラマン分光法で最もよく研究されている材料の1つとして炭素材料がある。グラファイト¹⁵⁾をはじめ、カーボンナノ

チューブ¹⁶⁾、グラフェン¹⁷⁾に代表される機能性ナノ材料や鉄鋼関係では石炭の構造解析¹⁸⁾にラマン分光法が利用されている。炭素材料のラマンスペクトルの特徴は、1580cm⁻¹付近に現れるGバンドと1360cm⁻¹付近に現れるDバンドである。これまでの綿密な研究によって、Gバンドはグラファイト構造に起因し、Dバンドは、欠陥や構造の乱れ等に起因することが分かっている¹⁹⁾。よって、このGバンドとDバンドの比は、グラファイト構造の発達具合を示す指標としてよく利用されている^{15, 19, 21)}。指標の詳細については、引用文献を参照して頂きたい。

本稿では、ラマン顕微鏡による炭素材料の高温その場 (*in situ*) 測定について紹介する。ラマン顕微鏡では、高温用セルを用いることにより、比較的容易に高温*in situ*の測定を行うことが可能である。観察領域は限られるが、光学顕微鏡による観察と平行して、ラマンスペクトルを測定することができる。

図8に、石炭を昇温しながら測定したラマンスペクトルを示す。昇温過程において、Dバンド(1360cm⁻¹)、Gバンド

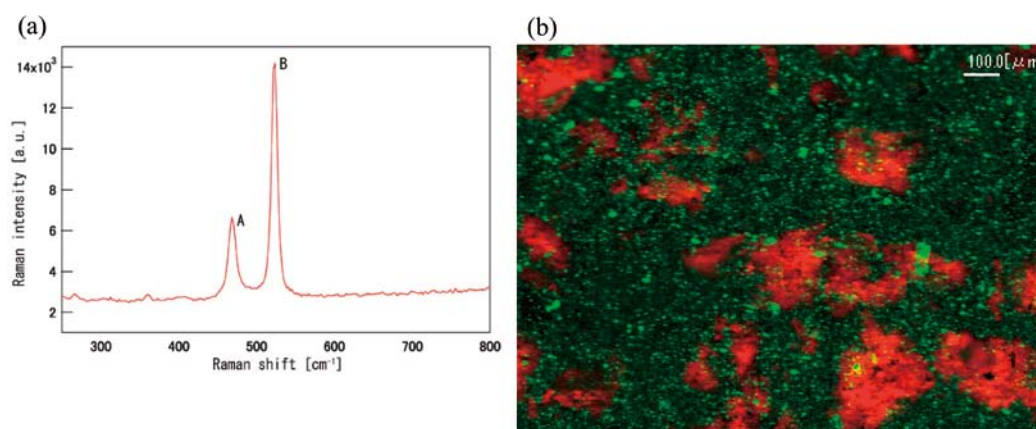


図5 SiO₂試料の (a) ラマンスペクトルと (b) ラマンイメージング。緑色：成分A、赤色：成分B

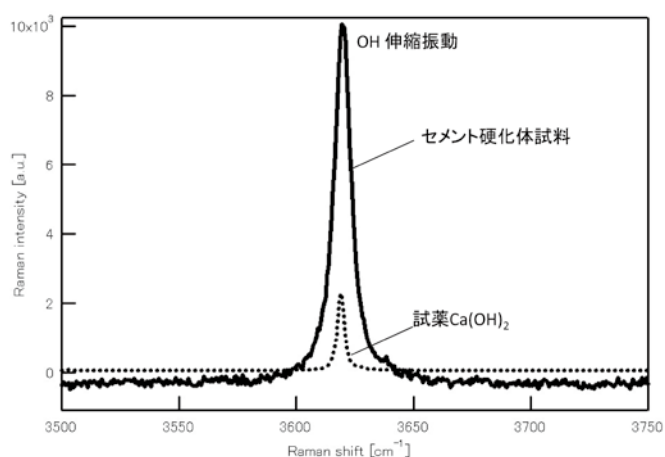


図6 セメントペースト試料と標準試料Ca(OH)₂のラマンスペクトル比較

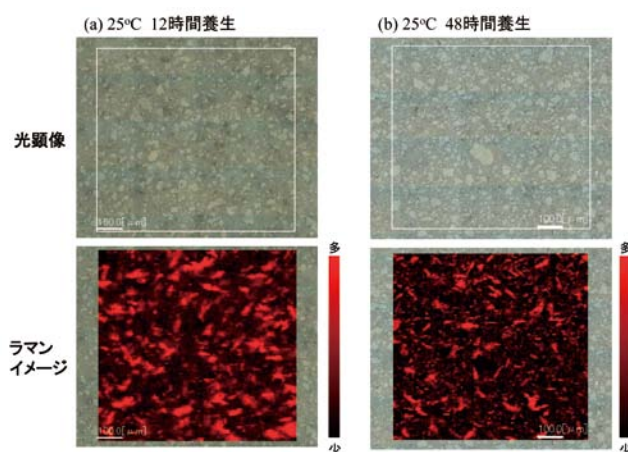


図7 OH伸縮振動バンドに基づくCa(OH)₂のラマンイメージング：赤色がCa(OH)₂分布領域を示す

(1592cm^{-1}) のピークトップがともに低波数シフトし、 25°C から 600°C への昇温で、約 20cm^{-1} の低波数シフトが観測された。測定中のレーザー強度および露光時間は一定であることから、これは、レーザー加熱による低波数シフト²²⁾ではなく、グラファイト構造をはじめとする炭素骨格構造に生じた歪によるものと推定される。さらに、昇温するにつれて、高波数側のブロードな成分が低下している。これは高波数側に観測されていた蛍光をもたらし有機物成分が分解したことを示唆している。このように、*in situ* 観察および測定を比較的容易に実施できることは、ラマン顕微鏡の長所の1つであり、ラマン分光法は高温に限らず、湿潤状態、ガス雰囲気など様々な環境下での分析技術として有用である。

3.4 その他応用事例

ラマン分光法は、金属そのものを測定することは出来ないが、鋼の腐食生成物や酸化皮膜を観測することはできる。例えば、松田ら²³⁾は、ラマン分光法をステンレス鋼の熱処理によって生じた表面酸化物の解析に用いている。また、Bernard ら^{24, 25)}は、ラマン分光を用いてZnめっきの腐食生成物の同定を行い、その安定性について考察している。ラマン顕微鏡のメリットを最大限に生かすことにより、鋼表面の酸化物・水酸化物の解析にも更なる進展が期待できる。

4 まとめ

ラマン分光法は、物質に光を当てることによって発生する散乱光を利用したシンプルな分析法である。その優れた特徴として、煩雑な試料の前処理が不要であること、さらに固体、

液体、気体など様々な形態のものを非破壊で測定できることなどがある。ラマンスペクトルに基づいて、物質を同定し、化学構造を理解するとともに、試料中での物質の分布を理解することができる。今後は、計算科学的手法も取り入れて、より詳細な構造解析、材料開発への展開が進むと考えられる。

ラマン分光装置に関しては、共焦点光学系の普及、レーザー走査技術の発展などにより一世代前のラマン分光装置と比べて、測定の高感度化・高速化および高空間分解能化が実現している。現在、多くのラマン分光装置には、光学顕微鏡が組み込まれているが、材料によっては更に空間分解能を求められるケースも出てきている。こうしたニーズに対応して、近年では、AFM（原子間力顕微鏡）と組み合わせたラマン分光測定も普及し始めており、ラマン分光法の新たな展開が期待されている。

参考文献

- 1) C.V.Raman and K.S.Krishnan : Nature, 121 (1928) , 501.
- 2) P.J.Larkin : IR & Raman spectroscopy, Elsevier, (2012)
- 3) 日本分光学会 [編] : 分光測定入門シリーズ 赤外・ラマン分光法, 講談社, (2009)
- 4) 濱口宏夫, 平川暁子 編 : 日本分光学会測定法シリーズ 17, ラマン分光法, 学会出版センター, (1988)
- 5) E.Smith and G.Dent : Modern Raman Spectroscopy-A practical approach, John Wiley & Sons, Ltd., (2005)
- 6) 中崎 昌雄 : 分子の対称と群論, 東京化学同人, (1973)
- 7) M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis and J.A.Montgomery : J.Comput.Chem., 14 (1993) , 1347.
- 8) 堀 憲次 (監修) : Gaussianプログラムによる量子化学計算マニュアル, 新化学発展協会 (編集), 丸善, (2009)
- 9) J.J.P.Stewart : J.Mol.Modeling, 19 (2013) , 1.
- 10) D.B.Chase and J.F.Rabolt : Fourier Transform Raman spectroscopy, From Concept to Experiment, Academic, (1994)
- 11) J.W.Bullarda, H.M.Jennings, R.A.Livingston, A.Nonat, G.W.Scherer, J.S.Schweitzer, K.L.Scrivener and J.J.Thomas : Cem.Concr.Res., 41 (2011) , 1208.
- 12) T.C.Eilsele and S.K.Kawatra : Min.Proc.Extr.Metall. Rev., 24 (2003) , 1.
- 13) S.S.Potgieter-Vermaak, J.H.Potgieter, M.Belleil, F.DeWeerd and R.Van Grieken : Cem.Concr.Res., 36 (2006) , 656.
- 14) S.S.Potgieter-Vermaak, J.H.Potgieter, M.Belleil, F.DeWeerd and R.Van Grieken : Cem.Concr.Res., 36

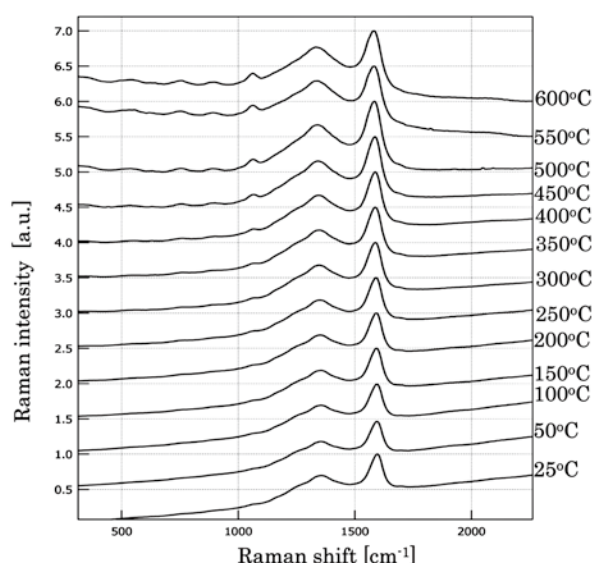


図8 昇温過程における炭素材料のラマンスペクトル

- (2006) , 663.
- 15) V.M.Irurzun, M.P.Ruiz and D.E.Resasco : Carbon, 48 (2010) , 2873.
 - 16) R.Saito, T.Takeya, and T.Kimura: Phys.Rev.B, 57 (1998) , 4145.
 - 17) A.C.Ferrari and D.M.Basko : Nature Nanotech., 8 (2013) , 235.
 - 18) S.S.Potgieter-Vermaak, N.Maledi, N.Wanger, J.H.P.Van Heerden, R.Van Grieken and J.H.Potgieter : J.Raman Spectrosc., 42 (2011) , 123.
 - 19) M.A.Pienta, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus and L.G.Cancado : Phys.Chem.Chem.Phys., 9 (1277) , 1276.
 - 20) 花田一利, 白井幸夫, 藤本京子 : 材料とプロセス, 25 (2012) , 411.
 - 21) X.Guo, H.L.Tay, S.Zhang and C.-Z.Li : Energy & Fuels, 22 (2008) , 4034.
 - 22) H.Kagi, I.Tsuchida, M.Wakatsuki, K.Takahashi, N.Kamimura, K.Iuchi and H.Wada : Geochim. Cosmochim. Acta, 58 (1994) , 3527.
 - 23) Y.Matsuda, S.Hinotani and K.Yamanaka : Tetsu-to-Hagané, 79 (1992) , 48.
 - 24) M.C.Bernard, A.Hugot-Le Goff and N.Phillips : J.Electrochem.Soc., 142 (1995) , 2162.
 - 25) M.C.Bernard, A.Hugot-Le Goff, and N.Phillips : J.Electrochem.Soc., 142 (1995) , 2167.
 - 26) 二又 政之 : 表面科学, 33 (2012) , 216.
 - 27) C.L.Evans, E.O.Potma, M.P.Puoris'haag, D.Cote, C.P.Lin and X.S.Xie : PNAS, 102 (2005) , 16807.

(2014年1月31日受付)