

# 金属微粒子による表面増強赤外分光

大 澤 雅 俊

## Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Using Metal Particles

Masatoshi OSAWA

Surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) is the phenomenon characterized by enormously strong infrared absorption for molecules adsorbed on rough metal surfaces, especially on vacuum deposited and chemically deposited thin films consisting of nano-sized particles. The metal particles facilitate the interaction of infrared radiation with the metal and adsorbed molecules, resulting in SEIRA. The effect can be applied most effectively to *in situ*, real-time monitoring of electrochemical dynamics.

**Key words:** surface, infrared spectroscopy, adsorption, electrode dynamics

金属表面に吸着した分子は特異な分光現象を示す。その典型が表面増強ラマン散乱 (surface-enhanced Raman scattering; SERS) である<sup>1)</sup>。ここで述べるのは、その赤外版ともいえる現象、表面増強赤外吸収 (surface-enhanced infrared absorption; SEIRA), である。SEIRA は、吸着分子の著しい赤外吸収の増大 (金属がない通常の測定に比べて  $10^2 \sim 10^3$  倍), 表面と垂直方向に双極子モーメント変化をもつ特定の振動モードが選択的に増強される表面選択律などで特徴づけられる<sup>2-5)</sup>。増強効果は表面近傍に限定される。本稿では、SEIRA の特徴と増強機構ならびに電極表面反応ダイナミクス研究への応用について述べる。

### 1. SEIRA の特徴と増強機構

Hartstein ら<sup>6)</sup> は、Si 基板表面に芳香族カルボン酸の薄膜を形成し、その上に Ag の島状薄膜を真空蒸着した試料を用い、Si を内部反射エレメントとする赤外内部反射 (attenuated-total reflection; ATR 測定) を行った。その結果、 $2900 \text{ cm}^{-1}$  付近に強い吸収を観測した。Ag 薄膜の上に分子薄膜を形成しても同じであった。この報告が SEIRA の最初の観測とされているが、実際に観測された吸収は用いた試料分子のものではなく、飽和炭化水素 (お

そらく汚染物) の CH 伸縮振動である (芳香族化合物の CH 伸縮振動は  $3000 \text{ cm}^{-1}$  以上に観測されるはずである)。その後の Hatta ら<sup>7)</sup> による追試で、SEIRA の存在が確認された。

本誌の読者は、以上の測定がオットー配置ならびにクレッチマン配置による表面プラズモン共鳴 (SPR) 測定と類似していることに気がつくであろう。実際、赤外光領域でも表面プラズモンの励起が可能であり、表面電磁波 (surface electromagnetic wave; SEW) という名前でよばれている<sup>8)</sup>。SPR 励起による表面電場の増強により、吸着分子の吸収が増大することが期待できる。しかしながら、測定結果は SPR の理論に当てはまらない。例えば、SPR は全反射臨界角付近の特定の角度でしか励起できないはずであるが、上記の測定には鋭い入射角依存性はない<sup>9)</sup>。また、ATR 配置のみならず、透過測定や外部反射測定でも増強効果が観測される<sup>10-12)</sup>。さらに、数~数十 nm の微粒子からなる島状構造では表面プラズモンは伝播しえない。

金属微粒子が可視光領域にバルク金属とは異なる吸収をもつことはよく知られている。これもプラズモン励起によるものであるが、連続膜の SPR と区別するために、集団電子共鳴 (collective electron resonance) または局所プラ

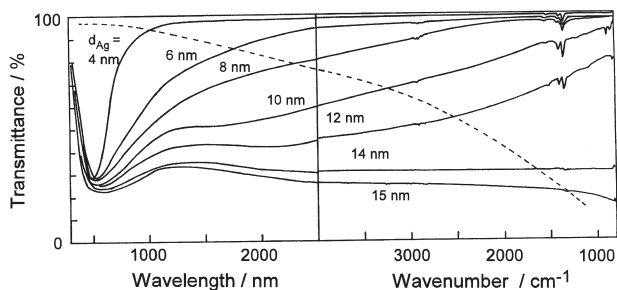


図1 CaF<sub>2</sub> 基板に真空蒸着した Ag 薄膜 (dAg は膜厚) の可視～赤外透過スペクトル。破線は、バルク金属の光学定数で計算した透過率。

ズモン (localized plasmon) とよぶ。図1は、CaF<sub>2</sub> 基板に真空蒸着した Ag 薄膜の透過スペクトルである<sup>11)</sup>。膜厚が小さく、粒子が分散している場合には 500 nm 付近にプラズモン吸収が観測されるが、膜厚の増加に伴い、長波長側にシフトし、ブロードになる。これは微粒子間の双極子相互作用で説明されている<sup>13)</sup>。ここで、ブロードな吸収の裾が赤外光領域にまで伸びていることに着目されたい。この吸収は、バルク Ag の光学定数から計算した吸収 (破線) とは大きく異なっている。赤外光領域の吸収をプラズモン励起としてよいか疑問の余地がなくもないが、表面に吸着した分子の SEIRA 効果との間により相関があることから<sup>11)</sup>、金属微粒子の吸収が SEIRA に関与していることが示唆される。

さて、光の波長よりも小さな誘電体が光電場の中におかれると分極し、その周辺に強い表面電場が生じることはマクスウェルの方程式から容易に導くことができる。Ag や Au といった自由電子金属の微粒子の場合、可視光領域では非常に大きな表面電場が発生し、SERS の原因のひとつになることがよく知られている<sup>1)</sup>。これに対し、赤外光領域では金属による吸収が大きい (電子のダンピングが大きい) ので、表面電場は SEIRA 効果を説明するほど大きくはならない。しかし、表面電場によって吸着分子内に励起された分極 ( $p_{mol}$ ) と、金属微粒子の分極 ( $p_{metal}$ ) が相互作用すると仮定するとどうであろうか。 $p_{mol}$  は分子振動の周波数 ( $\nu_{mn}$ ) で  $p_{metal}$  に摂動 ( $\delta p_{metal}$ ) を与えることができる。したがって、金属微粒子 (あるいはその集合体として島状金属薄膜) の吸収を観測することによって吸着分子

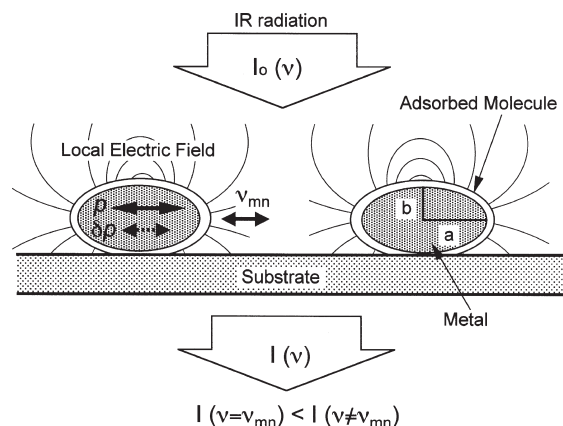


図2 SEIRA の電磁気学増強モデル。入射光によって金属微粒子が分極され ( $p$ )、その周囲に増強電場が発生し、吸着分子の振動を励起する。分子はその振動数 ( $\nu_{mn}$ ) で金属微粒子の分極に摂動 ( $\delta p$ ) を与える。よって、金属の透過率 (反射率) の測定で吸着分子の振動スペクトルが観測できる。

の振動が観測されることが期待される。赤外光領域における金属の吸収は通常の分子のそれよりもずっと大きい。また、金属微粒子と表面吸着種の体積比を比べると、前者のほうがはるかに大きい。したがって、金属薄膜の吸収変化のほうが吸着分子による直接的な光吸収よりもはるかに大きいことが期待される。すなわち、金属微粒子が赤外吸収の増幅器として作用することが期待される。

この問題を物理的に厳密に取り扱うことは容易ではないので、対象となる系を金属微粒子、吸着分子ならびにこれらを取り巻く媒質 (例えば空気) からなる均質で連続的な単相膜と仮定し、有効誘電率近似の概念を用いて考えよう。Maxwell-Garnett の有効誘電率近似<sup>14)</sup>を用いると、この単相膜の有効誘電率  $\epsilon_{MG}$  は式 (1) で与えられる。

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \left( \frac{3 + 2F\alpha}{3 - F\alpha} \right) \quad (1)$$

$\epsilon_h$ ,  $F$ ,  $\alpha$  は、それぞれ、媒質の誘電率、単相膜中の金属の体積比、金属微粒子の分極率である。電子顕微鏡観察に基づいて、金属微粒子を図2のように回転楕円体 (軸比  $\eta = a/b$ ) で近似し、吸着分子が卵の殻のように均一に吸着していると仮定すれば、 $\alpha$  の基板表面に対する平行 ( $\parallel$ ) ならびに垂直成分 ( $\perp$ ) は、次式で与えられる<sup>15)</sup>。

$$\alpha_{\parallel, \perp} = \left\{ \frac{(\epsilon_d - \epsilon_h) [\epsilon_m L_1 + \epsilon_d (1 - L_1)] + Q (\epsilon_m - \epsilon_d) [\epsilon_d (1 - L_2) + \epsilon_h L_2]}{[\epsilon_d L_2 + \epsilon_h (1 - L_2)] [\epsilon_m L_1 + \epsilon_d (1 - L_1)] + Q (\epsilon_m - \epsilon_d) (\epsilon_d - \epsilon_h) L_2 (1 - L_2)} \right\}_{\parallel, \perp} \quad (2)$$

$\epsilon_{metal}$  と  $\epsilon_{mol}$  は、バルク金属と吸着分子の誘電率、 $L$  は微粒子の形状 ( $\eta$ ) で決まる反電場係数で、添え字 1 と 2 はそ

れぞれ、分子が吸着していない場合と吸着した場合を示す。 $Q$  は、金属コアの体積  $V_1$  と、吸着分子も含めたとき

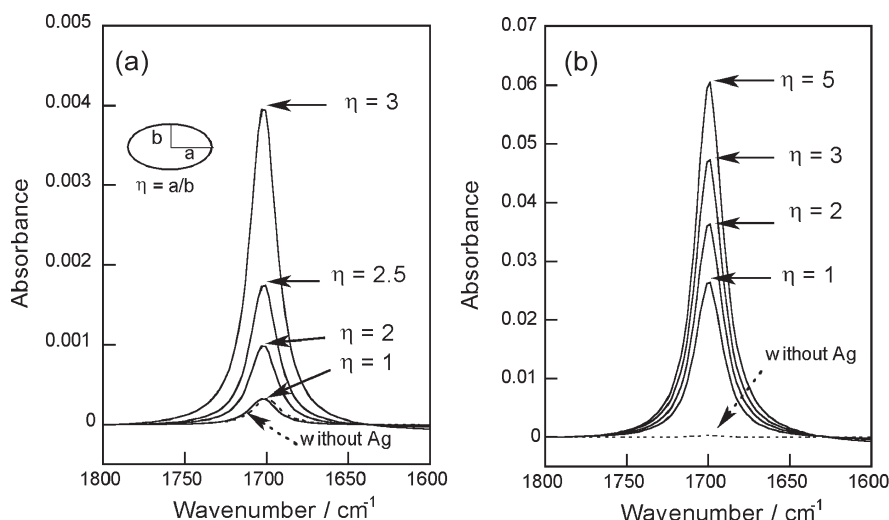


図3 (a) Maxwell-Garnett ならびに (b) Bruggemann 有効誘電率近似を用いた透過 SEIRA スペクトルのシミュレーション結果<sup>18)</sup>。

の体積  $V_2$  の比 ( $= V_1/V_2$ ) であり、吸着分子層の厚さが導入される。

Maxwell-Garnett の有効誘電率近似はローレンツ場の影響しか考慮していないので、孤立した微粒子系でよい近似を与える。これに対して、微粒子がある程度以上密に分布し、互いに相互作用する場合には Bruggemann<sup>16)</sup> や Bergman<sup>17)</sup> などのモデルのほうがよりよい近似を与える。Maxwell-Garnett と Bruggemann モデルを用いたモデル計算結果 (質量厚さ 5 ならびに 8 nm の Ag 島状薄膜上のモデル分子の透過スペクトル)<sup>18)</sup> を図 3 に示す。パラメータは測定値を用いた。破線で示した金属がない場合に比べて、金属微粒子によって著しい吸収増大が起こることがわかる。粒子が扁平なほど ( $\eta$  が大きいほど) 大きな吸収を与える。Bruggemann モデルが Maxwell-Garnett モデルより大きな吸収を与えることは、微粒子間の相互作用が重要であることを示しており、図 1 に示した金属薄膜の赤外光領域の吸収が、膜厚が増加し、粒子が密になるほど大きくなるのとよく対応している。なお、ここでは吸着分子の量の違いは考慮していない (表面積が増えるにしたがって分子の数も増える) が、せいぜい数倍程度で、ほぼ無視できる。

以上の電磁気学的増強モデルは、SEIRA の以下の特性もよく説明する。

- (1) SEIRA 効果は金属の種類にはあまり依存しない<sup>18)</sup>。ここが SERS との大きな違いで、SERS は Ag, Au, Cu などのいわゆる自由電子金属で選択的に観測される<sup>1)</sup>。
- (2) 表面と垂直方向に振動双極子をもつ振動が選択的に

増強される<sup>11,18)</sup>。この表面選択律は、平滑な金属表面の赤外測定法である高感度反射法 (infrared reflection-absorption spectroscopy; IRAS) のそれと同じである。金属微粒子の局所表面に対して吸着分子が特定の配向をしたとしても、全体を平均すれば分子配向はランダムであり、なぜこのような表面選択律が生じるか不思議に思われるであろう。これこそ、入射赤外光が吸着分子の振動を直接励起するのではなく、金属微粒子を介して励起していることの現れである。図 2 中の微粒子周辺に薄い線で示したのは電気力線である。電場は電気力線の接線方向であるので、微粒子表面の電場は局所表面に対して常に垂直である。したがって、表面と垂直方向の振動双極子が選択的に励起されることになる。

- (3) SEIRA 効果は表面第 1 層分子に著しく、表面から離れると急速に減衰する<sup>11)</sup>。微粒子内の分極  $p_{\text{metal}}$  を点双極子と近似すると、表面電場は距離  $r$  の 3 乗に逆比例して減少する。また、吸着分子と微粒子の双極子相互作用も  $r$  の 3 乗に逆比例する。したがって、SEIRA 効果は  $r$  の 6 乗に逆比例すると推定される。厳密には局所的な曲率半径で議論すべきかもしれないが、いずれにしても、SEIRA 効果が表面近傍に限定されていることがわかる。

## 2. 実験方法

SEIRA 測定は、ひとえに金属薄膜の作製にかかっている。最も一般的に用いられるのは真空蒸着法である<sup>2-5)</sup>。水晶振動子で蒸着速度と厚さを制御する。0.1 nm s<sup>-1</sup> 以下の

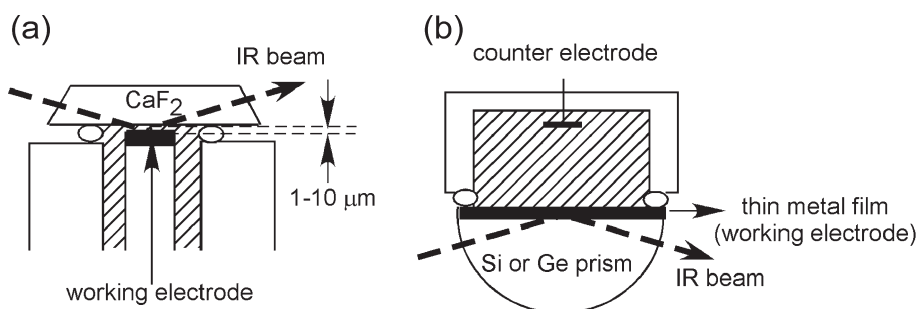


図4 IRAS (a) ならびに ATR SEIRAS (b) による電極表面のその場測定。

速度でゆっくり蒸着するのがみそである。透過測定では 8 nm 程度、後に述べる電極として用いる場合には、電気導電性が必要であるので、20 nm くらいの厚さが適当である。最近では、電極用の薄膜作製に無電解メッキが多く用いられるようになってきている<sup>19-22</sup>。無電解メッキで作製した薄膜と真空蒸着した薄膜の大きな違いは、前者はバルク金属の特有の色を示すのに対し、後者はプラズモン励起特有の色 (Ag や Au の場合は青紫色) を示すことである。また、前者のほうが基板との密着性もよく、電極として使いやすい。導電性の基板上で薄膜作製には電解メッキも利用できるが、スペクトルが大きく歪むという問題がある。Au の無電解メッキ膜に目的の金属を薄く電気メッキするという手法も開発されている<sup>23</sup>。

### 3. 電極表面反応ダイナミクス

SEIRA を用いた赤外分光 (surface-enhanced infrared absorption spectroscopy, 以下 SEIRAS と略) の応用が最も成功を収めているのが、電極表面反応のダイナミック測定である<sup>3</sup>。真空中の表面測定と異なり、溶液中の電極表面のその場測定法は限られているので、赤外分光に対する期待が大きい。IRAS が最も一般的に用いられるが、赤外光は溶液に強く吸収されるので、図 4 (a) に示すように、電極を窓板に押し付け、溶液層を数  $\mu\text{m}$  の薄層にする必要がある。このため、外部から与えた電位変化に対する応答が遅い、物質移動が妨げられるという問題が生じる。また、溶液層が薄いといっても表面に吸着した分子層よりはるかに厚い。したがって、表面の信号は 3 桁ほど強い溶液のバックグラウンド吸収に埋もれている。溶液のバックグラウンド吸収は、電位差スペクトルを測定することである程度除去することができるが、吸着分子と溶存種の吸収を区別することは容易ではない。こうした IRAS の問題は、図 4 (b) の内部反射 (ATR) 配置の採用によって解決できる。薄膜電極に吸着した分子の吸収は SEIRA 効果によって増強されるために、エバネセント波による溶液の吸

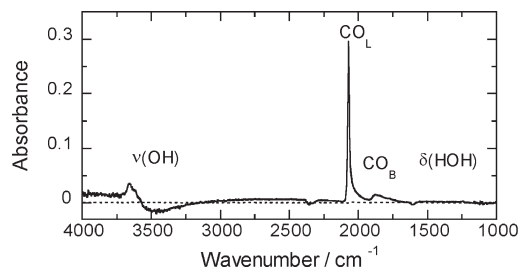


図5 無電解メッキで作製した Pt 電極に吸着した CO の SEIRA スペクトル<sup>19</sup>。実線は p 偏光、破線は s 偏光による測定。電解液: 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; CO の吸着電位と測定電位は 0.1 V (vs. RHE)。

収とほぼ同程度になり、電位差スペクトルの測定により後者はほぼ完全に除去できる。また、電気化学的に容易に表面が清浄化できることも、成功の一因になっている。

#### 3.1 Pt 電極に吸着した CO

無電解メッキで作製した Pt 電極に吸着した CO の IR スペクトル<sup>19</sup>を図 5 に示す。溶液は 0.1 M 硫酸で、測定電位は 0.1 V (水素電極 RHE 基準) である。参照スペクトルは、CO を吸着させる前に同じ電位で測定した。実線は p 偏光で得られたスペクトルで、2060 と 1850  $\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ、atop ならびにブリッジサイトに吸着した CO (リニア CO とブリッジ CO) の振動が観測される。リニア CO のピーク強度 0.3 吸光度 (反射率変化で表すと 0.5) は、単結晶 Pt 表面での IRAS 測定で観測される値の 30~75 倍も大きい。この増強効果の中には、無電解メッキした電極の表面積が単結晶に比べて大きく、吸着分子数が多いという要因も含まれるが、水素吸着から見積もった表面粗さ係数 7 (=実表面積/幾何学的面積) を考慮してもまだ 5~10 倍強い。IRAS は、金属を用いない通常の測定に比べて数十倍高い測定感度を有するので、金属が存在しない通常の測定と比較すると、SEIRA 効果により少なくとも 100 倍以上吸収が増大していることがわかる。スペクトル中の 3400 ならびに 1620  $\text{cm}^{-1}$  付近に負のバンドがみられるのは、CO の吸着により表面から追い出された水のバンドであ

る。界面の水分子が観測されることは、バルク溶液の吸収がほぼ完全に除去されていることを意味する。なお、破線は s 偏光で測定したスペクトルで、吸収がほとんど観測されない。これは金属薄膜中における光の干渉の結果である<sup>9)</sup>。

### 3.2 Pt 電極表面におけるメタノールの電解酸化

メタノールを直接燃料とする燃料電池の開発が進められており、Pt 触媒表面での反応過程を明らかにすることは、新しい高性能触媒の開発に重要である。これまでは、電流-電位曲線 (CV) のような電気化学的手段による検討が主であった。しかしながら、こうしたマクロな物理量の計測のみで反応経路を明らかにすることは困難である。図 6 は、CV 測定と同時に連続的に測定した IR スペクトル<sup>24)</sup> である。SEIRAS の高い測定感度のお陰で、電気化学的測定と同じ時間スケールの時間分解でスペクトル測定ができるところが重要である。ここで、 $1800\sim 2070\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、前述したように、表面に吸着した CO の吸収である。CO はメタノールの脱水素反応で生成し、反応を阻害する。高い電位で CO が酸化されてメタノールの酸化が開始されると同時に、 $1320\text{ cm}^{-1}$  にホルメート (HCOO) の O-C-O 対称伸縮振動に帰属される弱いバンドが現れる。ホルムアルデヒドやギ酸の酸化反応でもホルメートの吸着が観測されており<sup>19,20)</sup>、詳細な解析により、これらすべての C1 化合物がホルメートを中間体として  $\text{CO}_2$  にまで酸化されることが明らかにされている。なお、ホルメートは  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近にも O-C-O 逆対称伸縮振動による強い吸収をもっているが、ここではまったく観測されていない。この振動は C-H 軸と垂直方向に振動双極子をもっており、SEIRAS の表面選択律により、C-H 軸が表面と垂直になるように配向していることがわかる。

従来、C1 化合物が COOH を中間体として酸化されるというのが定説であったが、SEIRAS の測定結果は定説と異なっている。過去に IRAS を用いた研究が数多く報告されているが、反応中間体である吸着ホルメートを検出した報告は一報もない。その理由は、図 4 (a) に示した IRAS の測定条件を考えると明らかである。すなわち、電極を光学窓に押し付けられた状態では物質移動が妨げられるので、スペクトル測定中に薄膜溶液中のメタノールがほぼ完全に枯渇するためである<sup>20)</sup>。

SEIRAS は、金属表面に吸着した単分子以下の超微量化学種が容易に測定できるところに魅力がある。本稿で紹介したほかにも、自己集積単分子の構造解析、固液界面における分子認識など、多くの応用例が報告されている<sup>3-5,25)</sup>。

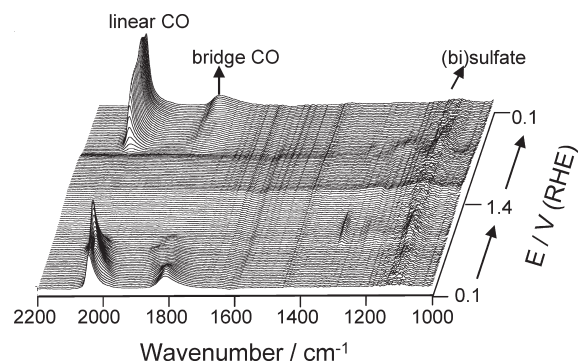


図6 0.1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  を含む 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中で、電位を 0.1 → 1.4 → 0.1 V と変化させたときの Pt 電極表面の SEIRA スペクトル。電位走引速度  $50\text{ mV s}^{-1}$ 、スペクトル測定時間 1 s。

測定には特段高級な分光装置を必要としないが、ステップスキャン FT-IR などが利用できれば、マイクロ秒時間分解測定による表面反応ダイナミクスの追跡も可能である<sup>3-5)</sup>。ただし、微粒子からなる表面という特殊性を考えると、表面科学のツールとしては十分でない要素もある。触媒などのように、この欠点が問題とならない対象に対しては驚くほどの効力を発揮する。今後、電気化学系に限らず、多くの分野に応用されることを期待したい。

## 文 献

- 1) R. K. Chang and T. E. Furutak: *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum, New York, 1982).
- 2) 大澤雅俊: “表面増強赤外分光とその応用”, *分光研究*, **42** (1993) 127-139.
- 3) M. Osawa: “Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS),” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 2861-2880.
- 4) M. Osawa: “Surface-enhanced infrared absorption,” *Topics Appl. Phys.*, **81** (2001) 163-187.
- 5) M. Osawa: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 1, eds. J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (Wiley, Chichester, 2002) pp. 785-799.
- 6) A. Hartstein, J. R. Kirtley and J. C. Tsang: “Enhancement in the infrared absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers,” *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 201-204.
- 7) A. Hatta, T. Ohshima and W. Suëtaka: “Observation of the enhanced infrared absorption of *p*-nitrobenzoate on Ag island films with an ATR technique,” *J. Appl. Phys. A*, **29** (1982) 71-75.
- 8) R. Bell, R. W. Alexander, Jr., C. A. Ward and I. L. Tyler: “Introductory theory for surface electromagnetic wave spectroscopy,” *Surf. Sci.*, **48** (1975) 253-287.
- 9) M. Osawa, M. Kuramitsu, A. Hatta, W. Suëtaka and H. Seki: “Electromagnetic effect in enhanced infrared absorption of adsorbed molecules on thin metal films,” *Surf. Sci. Lett.*, **175** (1986) L787-L793.
- 10) Y. Nishikawa, K. Fujiwara and T. Shima: “Quantitative analysis of nanogram samples with Fourier transform infrared transmission surface electromagnetic wave spec-

- troscopy," *Appl. Spectrosc.*, **44** (1990) 691-694.
- 11) M. Osawa and M. Ikeda: "Surface-enhanced infrared absorption of *p*-nitrobenzoic acid deposited on silver island films: Contribution of electromagnetic and chemical mechanisms," *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9914-9919.
  - 12) Y. Nishikawa, K. Fujiwara, K. Ataka and M. Osawa: "Surface-enhanced external reflection spectroscopy at low reflective surfaces and its application to surface analysis of semiconductors, glasses, and polymers," *Anal. Chem.*, **65** (1993) 556-562.
  - 13) U. Laor and G. C. Schatz: "The effect of randomly distributing bumps on local field enhancements in surface enhanced Raman scattering," *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 2888-2899.
  - 14) J. C. Maxwell Garnett: *Philos. Trans. R. Soc.*, **A203** (1904) 385-420.
  - 15) C. F. Eagen: "Nature of the enhanced optical absorption of dye-coated Ag island films," *Appl. Opt.*, **20** (1981) 3035-3042.
  - 16) D. A. G. Bruggemann: "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzene," *Ann. Phys.*, **24** (1935) 636-664.
  - 17) D. Bergman: "The dielectric constant of a composite material: A problem in classic physics," *Phys. Rep. C*, **43** (1987) 377-407.
  - 18) M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii and Y. Nishikawa: "Surface-enhanced infrared spectroscopy: The origin of the absorption enhancement and band selection rule in the infrared spectra of molecules adsorbed on fine metal particles," *Appl. Spectrosc.*, **47** (1993) 1497-1502.
  - 19) A. Miki, S. Ye and M. Osawa: "Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticle: An application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions," *Chem. Commun.*, **14** (2002) 1500-1501.
  - 20) A. Miki, S. Ye, T. Senzaki and M. Osawa: "Surface-enhanced infrared study of catalytic electrooxidation of formaldehyde, methyl formate and dimethoxymethane on platinum electrodes in acid solution," *J. Electroanal. Chem.*, **563** (2004) 23-31.
  - 21) H. Miyake, S. Ye and M. Osawa: "Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface-enhanced infrared spectroelectrochemistry," *Electrochem. Commun.*, **4** (2002) 973-977.
  - 22) H. Miyake and M. Osawa: "Surface-enhanced infrared spectrum of CO adsorbed on Cu electrodes in solutions," *Chem. Lett.*, **33** (2004) 278-279.
  - 23) Y.-G. Yan, Q.-X. Li, S.-J. Huo, M. Ma, W.-B. Cai and M. Osawa: "Ubiquitous strategy for probing ATR surface-enhanced infrared absorption at platinum group metal-electrolyte interfaces," *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7900-7906.
  - 24) Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai and M. Osawa: "Formate, a reactive intermediate for direct methanol oxidation on Pt electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 3680-3681.
  - 25) Y. Sato, H. Noda, F. Mizutani and M. Osawa: "In situ surface-enhanced infrared study of hydrogen bond pairing of complementary nucleic acid bases at the electrochemical interface," *Anal. Chem.*, **76** (2004) 5564-5569.

(2005年7月5日受理)