

電気化学 STM と近接場分光の融合による 電気化学探針増強ラマン分光装置の開発

Development of Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Based on Electrochemical STM

理研 [○]横田 泰之, 早澤 紀彦, 楊 波, 数間 恵弥子, Francesca Celine Catalan, 金 有洙
RIKEN, [○]Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Bo Yang, Emiko Kazuma, Francesca Celine Catalan,
Yousoo Kim
E-mail: yyokota@riken.jp

近年、SPM に匹敵する高分解能で表面の振動分光測定が可能であり、且つ測定環境を選ばないことから、探針増強ラマン分光(TERS)が注目を集めている。特に、2009 年に Zenobi らのグループによって最初的水中 TERS 測定の結果が報告されて以来¹、溶液環境で動作する TERS システムの開発が活発化している。電気化学環境下の TERS (EC-TERS)についても数例の報告例があるが²、ラマンイメージングを行うためには課題が山積しているのが現状である。本発表では、我々の EC-TERS システムの開発について報告し、高分解能イメージングに向けた課題について述べる。

EC-TERS システムは、市販の EC-STM 装置(NanoScope V, Bruker 製)をベースとし、ラマン光学系は以前の報告に改良を加えて新たに構築した³。EC-TERS 用の電気化学セルは、ラマン測定用のガラス窓を有し且つ強酸で洗浄可能なものを作製した。EC-TERS 用探針は、文献を参考に独自の改良を加えて作製した。試料は、ベンゼンチオールを吸着させた Au(111)電極を用い(Fig. 1)⁴、探針と試料の電位はバイポテンシオスタットにより独立に制御した。EC-STM 測定及び大気中 TERS 測定が可能なることを確認した後に EC-TERS 測定を行った。

Fig. 2 に、参照用(EC-)SERS スペクトル(SERS 活性 Au 線を使用)及び大気中 TERS スペクトル、EC-TERS スペクトルを示した。いずれもベンゼンチオール分子の面内変角振動に由来する 3 つのピークが確認され⁵、EC-TERS 測定が可能なることが分かった。EC-TERS の 950 cm^{-1} 以下のピークは、バルク電解液由来のものである。しかしながら、EC-TERS の強度は大気中 TERS と比べて小さく、現在は強度を向上する試みを行っている。

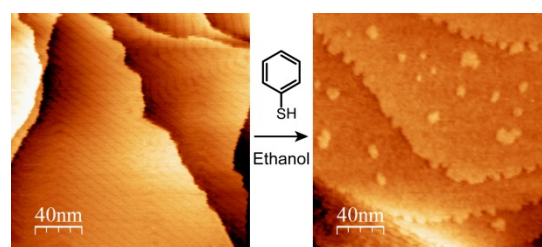


Fig. 1. STM images of Au(111) before and after benzenethiol adsorption taken in air.

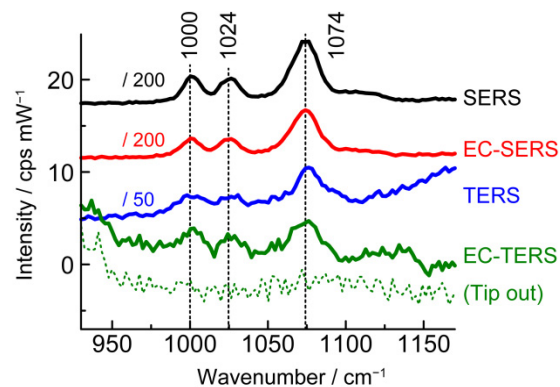


Fig. 2. Comparison of Raman spectra of benzenethiol SAMs; SERS and TERS in air and EC-SERS and EC-TERS in 0.1 M HClO₄.

References: (1) T. Schmid, B.-S. Yeo, G. Leong, J. Stadler, R. Zenobi, *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1392 (2009). (2) Z.-C. Zeng, S.-C. Huang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 11928 (2015). (3) C. Chen, N. Hayazawa, S. Kawata, *Nat. Commun.* **5**, 3312 (2014). (4) H. Kang, et al., *Ultramicroscopy* **109**, 1011 (2009). (5) C. Blum, L. Opilik, J. M. Atkin, et al., *J. Raman Spectrosc.* **45**, 22 (2014).