4P073

ラマンスペクトル電位応答の探針増強のための探針表面保護

（千葉大院工・共生応用化学）○野本知理・藤浪真紀

Tip surface protection for tip enhancement observing potential dependence of Raman spectra

(Chiba University) ○Tomonori Nomoto and Masanori Fujinami

【序】

探針増強ラマン分光法（TERS）は，光の回折限界を超えた高い空間分解能にて振動スペクトルを得られる手法として近年応用が進められてきた。この手法では金属ナノ粒子を担持した探針を試料に近接させることで，探針先端近傍のみのラマンスペクトルを増強させることができることから，微細な表面構造に依存した吸着分子の振動スペクトルを得られるだけでなく，界面領域の分子の測定における感度向上も期待できる。これまで，我々は水中において TERS を行うための探針の開発と脂質膜における増強の確認，増強信号の時間依存性について研究を行ってきた[1]。さらに水中の TERS 測定の応用として界面の化学反応や電子授受への適用を考えたとき，試料電位が制御された条件で測定を行うことは重要である。そこで，本研究では水中測定系に電極を追加して試料電位を制御可能な実験系の構築を行い，探針接近によるラマンスペクトルの増強と電位によるスペクトル変化の観測を行うことを目的とした。また，探針表面の保護方法について検討した。

【実験】

本研究で構築した TERS の装置系を図 1 に示す。装置は倒立顕微鏡上に構築し，水晶振動子に接着された探針はシアフォース制御で試料に接近させた。試料は電解液に浸して作用極とし，対極には Pt 線を使用した。Ag/AgCl 参照電極は塩橋を介して接続した。

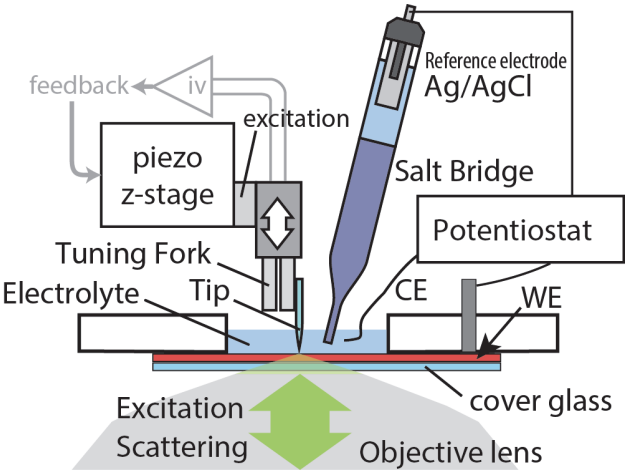

図 1 ：本研究で構築した TERS 測定系の概要

試料は，ラマンスペクトルの電位依存性に関する報告が多い *p*-amino-thiophenol (PATP) [2]を吸着分子として使用することとし，カバーガラス上に金をスパッタ(12 nm)した後 PATP 溶液に浸漬，洗浄した。電解液は $NaClO_4$ 水溶液を使用した。探針は銀ワイヤ(ø 50 μm)の電解研磨により作製し，そのままの状態，エタンチオール・エタノール溶液に浸漬した場合，アルミニウムを蒸着した場合で比較した。

【結果と考察】

探針を試料に接近させたとき，離したときのスペクトル変化を図 2(a)に示す。探針接近に伴い 1080, 1590 cm^{-1} などのピーク強度の増強が確認された。ここで，PATP は探針の銀表面への吸着の可能性がある。そこで，銀への直接吸着を避けるため，予め探針表面をエタンチオールで被覆した場合[3]，探針表面にアルミニウムを蒸着し，自然酸化により形成されるアルミナ膜により探針表面を保護する場合[4]について検討した。アルミニウム蒸着探針について試料に近接させた場合，離した場合のスペクトルを図 2(b)，(c)に示す。アルミニウムの膜厚が厚い(膜厚計にて 12 nm)場合，増強はみられなかったが，薄い場合(膜厚計にて 6 nm)はスペクトル強度の増大が観測された。アルミニウム表面の酸化膜の厚さは数ナノメートルであることから，膜厚が厚いと光吸収による効果が大きくなったものと考えられる。

試料電位を変化させることにより 1144 cm^{-1} 他のピークの強度変化も起きた。本研究の条件では，PATP だけでなく表面上で形成された *p,p'*-dimercapto-azobenzene の影響も考えらえることから更なる測定結果と共に考察を行う予定である。

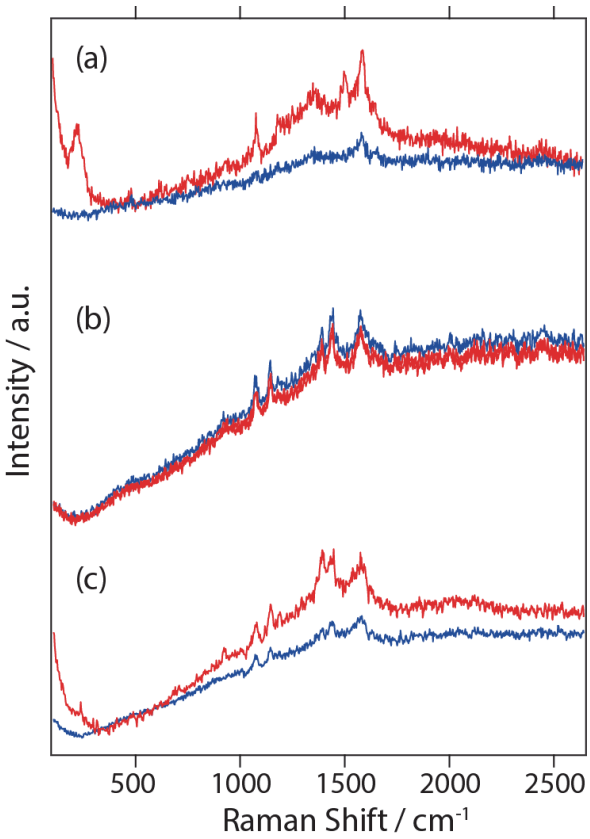

図 2 ：(a) 電解研磨銀探針を用いて探針を試料に接近させた場合(赤)と離した場合(青)のラマンスペクトル。(試料電位：－0.3 V vs Ag/AgCl) (b)銀探針上のアルミニウム膜厚が厚い場合(膜厚計にて 12 nm)と(c)薄い場合(膜厚計にて 6 nm)の探針接近時(赤)と離した場合(青)のラマンスペクトル。(試料電位：0 V vs Ag/AgCl) いずれのスペクトルも 500cm^{-1} 付近にてベースラインが重なるように表示した。

【参照文献】

[1] A.Nakata *et al.*, Anal. Sci. 29, 865 (2013).
[2] M.Osawa *et al.*, J. Phys. Chem., 98 (1994) 12702; K. Ikeda *et al.*, Nano Lett., 11 (2011) 1716; Y.F. Huang *et al.*, PCCP, 14 (2012) 8485.
[3] T. Schmid, *et al.*, J. Raman Spectrosc., 40 (2009) 1392.
[4] R. L. Agapov, *et al.*, J. Raman Spectrosc., 44 (2013) 710.