

## 電気化学環境下におけるテラヘルツ振動領域の表面分光計測

名工大

稲垣元春, 本林健太, ○池田勝佳

### Electrochemical THz-SERS observation of electrode surfaces

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, ○Katsuyoshi Ikeda

*Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan*

**【Abstract】** Surface enhanced Raman scattering (SERS) microscopy was conducted using ultra-narrow notch filters in order to observe ultra-low frequency vibration modes under electrochemical conditions. The extension of the accessible frequency region helps us to gain deeper insights into electrode/electrolyte interfaces via direct observation of extramolecular vibrations including information on intermolecular and substrate/molecule interactions. However, in the case of conventional SERS conducted on a roughened metal surface, such information may be hindered by spectral contributions from various surface sites exposed. In this study, electrochemical reductive desorption of benzenethiol derivatives from Au(111) and (100) was monitored to demonstrate the power of this spectroscopy. The signal enhancement on the atomically defined planar metal surfaces was obtained using nanoparticle-assisted gap-mode plasmon excitation. Structural differences of the monolayers between these surfaces were indeed seen in the extramolecular vibration modes at around 3 THz. In the case of Au(111), where hollow-site and bridge-site adsorption coexisted, the electrochemical reductive desorption was preferentially induced at the hollow sites.

#### 【序】

表面増強ラマン散乱(SERS)は、金属電極表面を高感度に観察可能な分光法である。吸収分光法とは異なり、電気化学環境下での *in-situ* 観察を得意とし、幅広い振動数領域を同時に計測することが原理的には可能である。特に、近年注目を集めているテラヘルツ振動領域においては、表面選択的な測定や固液界面での *in-situ* 観察を吸収分光法で実現することはほぼ不可能である。一方、SERS においてテラヘルツ領域の超低振動モードを観察するには、レイリー散乱光の高効率な除去技術が必要となってくる。また、電極表面の振動分光観察においてテラヘルツ領域に含まれる情報は、基板-分子間相互作用や吸着分子間の相互作用などを反映しているが、SERS 測定ではナノスケールで意図的に粗表面化した基板を用いる必要があるため、これらの界面情報が覆い隠されてしまう懸念がある。結果として、SERS による電極表面の *in-situ* 観察において、テラヘルツ振動領域を対象とした測定は行われていなかった。

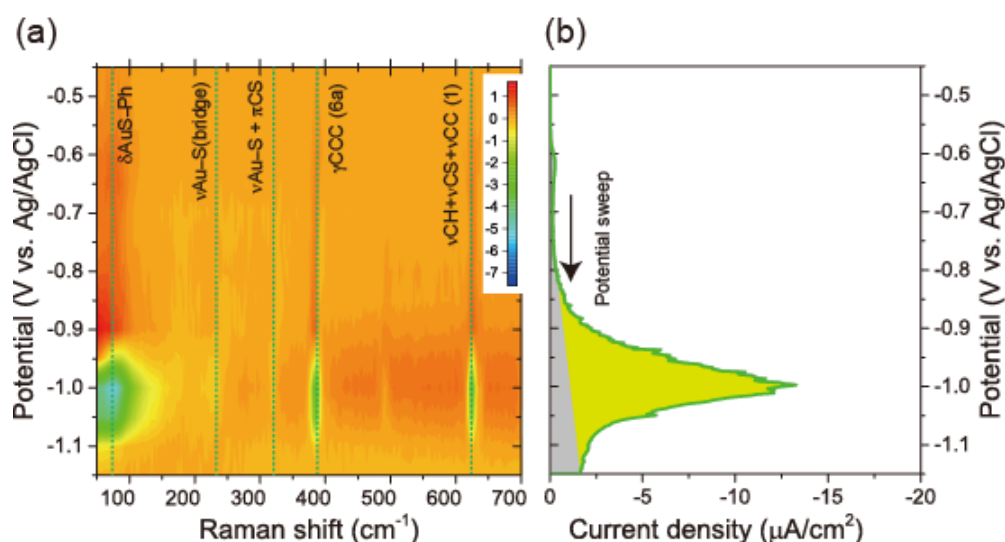
レイリー散乱光の除去技術に関して、近年の光学フィルター作成技術の向上の結果、テラヘルツ振動領域のラマン分光計測に関する報告が増え始めている[1]。また、単結晶金属電極のように表面が原子レベルで構造規制された電極面での SERS 測定についても可能になってきている[2,3]。このような状況から、本研究では、SERS の測定可能領域をテラヘルツ振動領域まで拡張して、電極表面の *in-situ* 観察に適用することを試みた[4]。電極表面構造が超低振動領域のスペクトルに与える影響について検討するため、一般的な Au 粗表面 SERS 基板、Au(111)、Au(100)におけるスペクトルの比較を行った。

## 【方法】

本実験のモデル試料として、Au 電極上の 4-メチルベンゼンチオール(MBT)の自己組織化単分子膜を使用し、その電気化学的還元脱離過程の in-situ 観察を試みた。表面構造を規制した Au 電極としては、火炎溶融法で作成した Au ビーズの(111)ファセットと(100)ファセットを用いた。一般的な SERS 活性粗表面を持つ Au 基板については、0.1 M KCl 溶液中における酸化還元サイクルの印加によって作成した。これらの Au 基板上に MBT の単分子膜(MBT-SAM)を作成した。ファセット基板の試料については、直径 20nm の Au ナノ粒子を MBT-SAM 上に吸着させ、SERS 活性を導入した。SERS 観察は、自作のラマン顕微鏡に Ultra-narrow ノッチフィルター(OptiGrate Co.)を組み合わせた装置で行い、0.1 M KOH 水溶液中にて 3 電極式セルで電位制御を行いながら in-situ 観察を行った。

## 【結果・考察】

図は、一般的な SERS 活性基板である Au 粗表面を電極とし、0.1 M KOH 中にて MBT-SAM が電気化学的に還元脱離する様子を測定した結果である。(a)は SERS スペクトルの電位変化を抽出した 2 次元相関スペクトルである。破線位置は元のスペクトルにおいて観察されたピーク位置を表しており、ピークの帰属も記している。80  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークが今回の超低振動領域計測にて初めて観察されたモードで、Au-S とベンゼン環-S の間で折れ曲がるヒンジ振動と考えられる。脱離過程の電流-電位曲線 (b)との比較から、スペクトル変化の起こる電位とその波数位置がよく一致しており、還元脱離過程の in-situ THz-SERS 観察が可能であることが分かる。同様の実験を(111)と(100)で比較したところ、超低振動モードにおいて大きな面方位依存性が確認され、特に(111)面では hollow サイトと bridge サイトの共吸着構造の確認と共に、それらが別々の電位応答を示すことを観察できた。詳細については、当日報告する。



**Fig. 1.** (a) Synchronous PCMW2D correlation spectrum of THz-SERS spectra of MBT-SAM under the negative-going potential perturbation in 0.1 M KOH aqueous solution. (b) Linear sweep voltammogram of the reductive desorption of MBT-SAM from roughened Au with scan rate of 20 mV/s.

## 【参考文献】

- [1] P.H. Tan, W.P. Han, W.J. Zhao, Z.H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y.F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, A.C. Ferrari *Nat. Mater.* **11**, 294 (2012).
- [2] J. Hu, N. Hoshi, K. Uosaki, K. Ikeda *Nano Lett.* **15**, 7982 (2015).
- [3] J. Hu, M. Tanabe, J. Sato, K. Uosaki, K. Ikeda *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10299 (2014).
- [4] M Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, submitted.