

## 電極表面の超低振動数SERS計測

名工大院工

稲垣元春, 本林健太, ○池田勝佳

### In-situ ultra-low frequency SERS observation of electrode surfaces

Motoharu Inagaki, Kenta Motobayashi, ○Katsuyoshi Ikeda

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

**【Abstract】** Surface-specific vibrational spectroscopy is recognized as a powerful tool for in-situ observation of electrode/electrolyte interfaces. However, terahertz (THz) or far-infrared (FIR) absorption spectroscopy is hardly applicable to in-situ observation of such “buried” interfaces, especially for detecting low frequency extramolecular vibrations with rich information on electrode/molecule interactions. On the other hand, surface enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy has a potential advantage in detecting such low frequency vibration modes even under electrochemical conditions. Based on recent technological advancements in fabrication of optical notch filters, we have extended the detectable frequency range of SERS into the ultra-low frequency region. Moreover, this ultra-low frequency SERS was combined with sphere-plane type gap-mode SERS method, which enabled us to conduct SERS spectroscopy even at atomically defined single crystalline surfaces of various metals. In this talk, we discuss the mechanism of SERS effect based on ultra-low frequency observation.

**【序】** 表面増強ラマン散乱は、表面敏感かつ溶媒吸収を避けることが容易なため、電極表面のその場観察法として有効である。特に、電極-分子間相互作用や分子-分子間相互作用等の情報が含まれる低波数振動領域の観察に対しては、他の吸収測定法の適用は困難であり、表面増強ラマン散乱の特徴が生かせると期待できる。近年、光学フィルターの性能向上によって、一般的な分光装置を使った超低波数振動のラマン測定が可能になってきた。我々は表面増強ラマン散乱による電極表面観察において、超低波数振動領域の計測を試みてきた[1]。単結晶金属表面のように原子レベルで構造規制された電極面で表面増強ラマン測定を可能にする独自の手法[2-4]と組み合わせ、超低波数領域のスペクトルに顕著な面方位依存性が表れることも報告してきた。本発表では、電気化学環境下における超低波数振動領域の表面増強ラマン散乱測定を行った結果を元に、表面増強効果の発現機構についての詳細な議論を行う。また、超低波数振動領域に特有のスペクトル解析上の問題点等についての議論を行う。

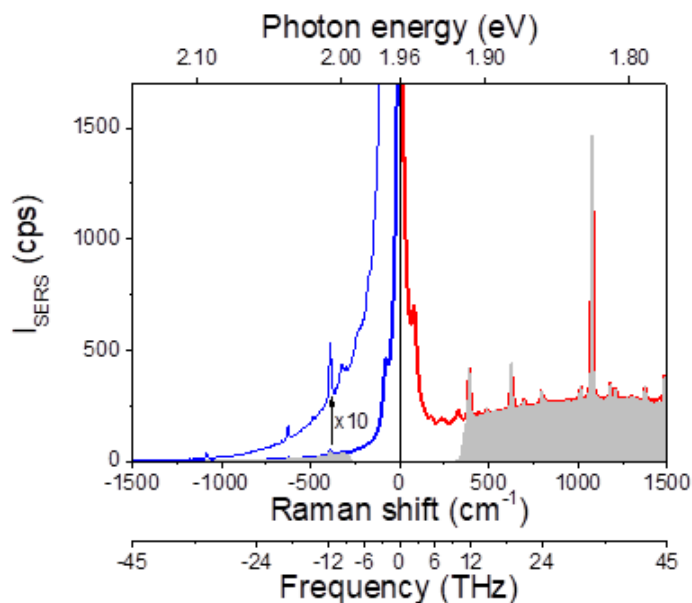
**【方法】** 表面増強ラマン測定用の金属基板には、信号増強効果を得るために酸化還元サイクルで粗面化した金基板と銀基板、あるいは金単結晶ビーズの(111)と(100)面を用いた。ラマン散乱体として、4-メチルベンゼンチオール(self-organized monolayer)の自己組織化単分子膜を金属基板表面に作成した。単結晶金表面での測定では、信号増強効果を得るために直径50nmの金ナノ粒子を単分子膜上に吸着させた。これらの試料に対して、自作の顕微ラマン分光装置を用いて、0.1 M KOH 中で電極電位をかけた状態で、632.8 nm 励起にて測定を行った。レイリー光の除去には、OptiGrate社の体積ブラッググレーティングフィルターを用いた。

**【結果・考察】** ラマン散乱の表面増強効果は、信号強度を  $10^{6-12}$  倍にも増強する。このような大きな効果は、入射と散乱の両方の過程に表面増強効果が作用するためであると考えられている。即ち、プラズモン共鳴を介した信号増強過程において、入射過程では局所電場増強効果が働き、散乱過程ではパーセル効果による散乱促進効果が作用すると考えられる。実際、ストークス散乱領域の表面増強ラマン散乱スペクトルは、対応するエネルギー帯でのプラズモン共鳴スペクトルとよく一致し、散乱過程で増強効果が作用している証拠であると考えられている。一方、アンチストークス領域の表面増強ラマン散乱スペクトルは、プラズモン共鳴スペクトルのプロファイルを反映しないことが知られている。このようなストークス領域とアンチストークス領域に対して増強効果の作用の仕方が異なるように見える理由については、明らかになっていない。両者の関係性を明らかにするには、レイリー散乱領域に向けて両者がどのように漸近していくのかを知る必要がある。この点において、従来の表面増強ラマン測定では、ノッチフィルターの性能限界によって情報が決定的に欠けていた。

Fig. 1 は、金粗表面に吸着した 4-メチルベンゼンチオール単分子膜からの表面増強ラマン散乱について、汎用的なノッチフィルターで測定した結果と超低波数領域まで測定した結果について比較している。アンチストークス領域では、振動励起状態のポピュレーションの影響により、高波数側で指数関数的に信号が弱くなっている。しかし、散乱過程でも増強効果が働くのであれば、これは極めて説明の難しい挙動である。

従来のノッチフィルターで測定されたスペクトル（灰色で表示）からは、表面増強効果の寄与がストークス領域とアンチストークス領域で異なるように見える状況が、 $0 \text{ cm}^{-1}$  においてどのように接続するのかについて情報は得られない。一方、超低波数領域のスペクトルでは、金のフォノンに由来する大きな信号が  $0 \text{ cm}^{-1}$  に向かって急速に対称な形状に漸近していく様子が観察されている。

同様の測定をプラズモン共鳴特性の異なる銀基板上で行った結果や、電極電位によってスペクトルが変化する様子などの詳細な検討結果を踏まえて、当日の発表では、表面増強効果の機構について議論を行う予定である。



**Fig. 1.** Surface enhanced Raman spectra of 4-methylbenzenethiols on roughened Au surfaces measured using conventional notch filters (Gray shaded spectrum) and volume Bragg grating filters (blue and red lines for anti-Stokes and Stokes branches).

### 【参考文献】

- [1] M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 17 (2017).
- [2] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17387 (2013).
- [3] K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* **11**, 1716 (2011).
- [4] K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 205 (2008).