

非線形光学プッシュ-プル型色素の表面増強ラマン散乱現象

Surface-enhanced Raman scattering of push-pull type nonlinear optical chromophores

静大院工 ○泉 彩加, 熊岡 健太郎, 岸口 光一, 佐藤 浩平, 間瀬 暢之, 杉田 篤史

Shizuoka Univ. , A.Izumi, K.Kumaoka, K.Kishiguchi, K.Sato, N.Mase, A.Sugita

E-mail: sugita.atsushi@shizuoka.ac.jp

電子受容体と電子供与体が共役電子軌道によって橋渡しされたプッシュ-プル型色素は大きな分子非線形性を示す。私たちはこの色素分子を金属ナノ粒子表面に成長したところ、表面プラズモン共鳴条件下での第二高調波発生信号が一桁以上増強する現象を観測した。本研究では非線形性の増大に寄与した分子-プラズモン相互作用の解明を目的とし、ラマン散乱分光を実施した。

試料はディスパースレッド 1(DR1)を 10 wt%の濃度で分散したポリメチルメタクリレート薄膜を厚さ 10 nm の銀薄膜を被覆した基板に成長した系である。銀ナノ薄膜は多結晶体の凝集構造からなり、その凹凸構造により表面プラズモン共鳴を示す。比較のために銀ナノ薄膜を被覆していない石英ガラス基板に、直接色素分散ポリマー薄膜を成長した系も用意した。ラマン励起は 532 及び 785nm の条件で実施した。DR1 の吸収ピークは 500 nm であり、前者は色素分子に近共鳴、後者は非共鳴する(図 1)。一方、銀ナノ薄膜の吸収スペクトルは表面プラズモン共鳴による吸収が ~ 400 nm よりも長波長側に見られ、532、785 nm の両波長において表面プラズモン共鳴励起できる。

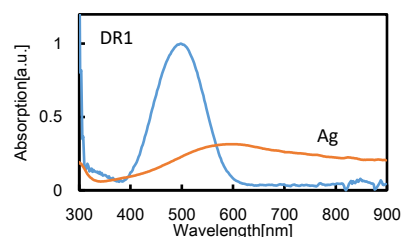


Fig. 1 Absorption spectrum of DR1 in PMMA and Ag films with 10nm-thickness.

図 2(a)及び(b)にそれぞれ励起波長 785 及び 532 nm の条件で測定したラマンスペクトルを示す。図 2(c)は励起波長 532 nm で比較試料である色素分散ポリマー薄膜を直接ガラス表面に成長した系のスペクトルを示す。ラマン散乱信号は電子供与体であるニトロ基由来の信号と共役系であるアゾベンゼン由来の信号に分類される。785 nm で励起した場合には 1108、1130、1195、1340 cm^{-1} にニトロ基由来の信号が見られた。一方、532 nm で励起した場合には、銀薄膜の有無によらず、ニトロ基由来の信号に加え、アゾベンゼン由来の信号が観測された。色素の吸収は共役部位の $\pi-\pi^*$ 遷移に関与したものであり、この結果は妥当である。

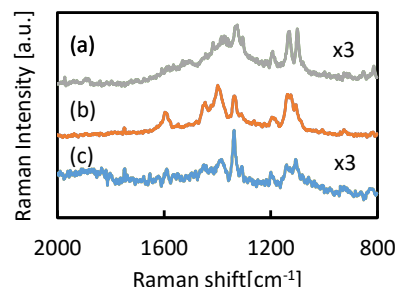


Fig. 2 Raman scattering spectrum of DR1 on Ag/SiO₂ substrates pumped at (a) 785 and (b) 532 nm. (c)The data for DR1 on SiO₂ substrate pumped at 532 nm .

図 2 の(b)と(c)を比較した場合、色素に対する共鳴励起条件では更にプラズモン共鳴が加わると、プラズモン非共鳴条件時よりもアゾベンゼン由来の信号はニトロ基由来のそれよりも高い増強度を示した。これは、表面プラズモン励起子相互作用が共役電子部位に関与するモードに更に大きな増強効果を与えたものと考えている。