

表面プラズモン共鳴した NLO ポリマー/金ナノ粒子系における 二次非線形性増強化機構に関する研究

Enhanced second order nonlinear susceptibilities in NLO polymer/Au nanoparticles at LSP resonances

(静大院工) ○岸口 光一, 松井 達也, 佐藤 浩平, 小野 篤史,

下村 勝, 間瀬 暢之, 川田 善正, 杉田 篤史

Shizuoka Univ., ○Koichi Kishiguchi, Tatsuya Matsui, Kohei Sato, Atsushi Ono,

Masaru Shimomura, Nobuyuki Mase, Yoshimasa Kawata, Atsushi Sugita

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

表面プラズモン現象の光工学への応用が注目を集めており、非線形光学応用技術への展開は重要な展開の一つである。我々の先行研究では非線形光学 (NLO) ポリマーを金ナノ粒子表面に積層すると、LSP 共鳴時の放射する第二高調波 (SHG) 発生量が増大し、金ナノ粒子の表面非線形性を増強する上で有効であることを示した。しかし、非線形性の増強機構は単純な電場増強効果のみでは説明できないものであった。本研究ではこの課題を解決するため NLO ポリマーの特性が及ぼす役割について検討した。

局在表面プラズモン励起のための金ナノ粒子は正三角柱状とし、その共鳴波長を 800 nm とした (Fig. 1 (a))。NLO ポリマーは非線形性を担うアミノニトロスチルベン誘導体 (ANS) 色素をホストポリマーであるポリメチルメタクリレート (PMMA) 中に分散したもので、金属表面に膜厚 30 nm の薄膜を積層した。色素は末端に水酸基を含む分子と含まない分子を用意した。以後前者の水酸基を含む系を NLO ポリマー 1、後者の水酸基を含まない系を NLO ポリマー 2 と呼ぶ (Fig. 1 (b))。比較系として色素未ドープの PMMA 薄膜を積層した系も用意した。試料の非線形性は SHG 法により試験し、励起光源を 800 nm とした。

Fig. 2 に励起光強度に対する SHG 強度の依存性を示す。

SHG 発生量は比較系に対し、NLO ポリマー 1 は 3.8 倍、NLO ポリマー 2 は 0.5 倍であった。水酸基の有無にかかわらず、金と色素は相互作用するものの、二次非線形性の増強効果が現れたのは金表面吸着配向することのできる色素を含む NLO ポリマー1 を積層した系のみであった。分子軌道計算によると、色素分子の HOMO 準位は金のフェルミエネルギーよりもわずかに低いことが確認された。また、色素分子の吸収ピーク (450 nm) は SHG 波長である 400 nm に近い。以上の点を踏まえると基底状態における金属-分子間相互作用及び、二光子励起された電子の金から色素分子への電荷移動効果が非線形性の増強効果を引き起こしたのと考えている。

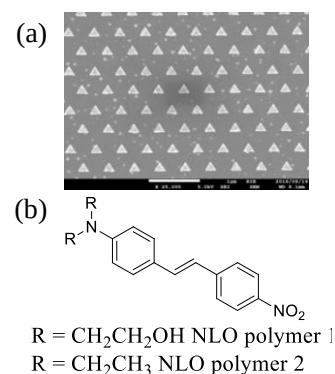


Fig. 1 (a) SEM images of Au nanoprism. (b) Structure of NLO chromophores.

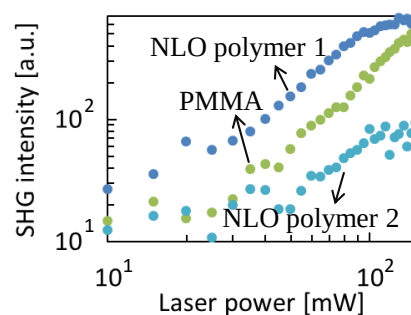


Fig. 2 Excitation power dependence of SHG intensities for NLO polymer 1, NLO polymer 2 and pristine PMMA coated Au nanoprisms.