

非線形光学ポリマー/金ナノ粒子複合系における非線形性の励起波長依存性 Excitation wavelength dependence of nonlinearities in NLO polymer/Au nanoparticle hybrid system

静岡大工, 奥村 巧樹, 蒔山 拓海, 佐藤 光, 小野 篤史, 居波 渉, 川田 善正, 杉田 篤史

Shizuoka Univ. K. Okumura, T. Makiyama, H. Satou, A. Ono, W. Inami, Y. Kawata, A. Sugita

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

表面プラズモン-共鳴励起した金属ナノ粒子の非線形光学現象が大きな注目を集めている。従来の研究では金属ナノ粒子の非線形光学には金属表面の非線形性を利用してきたが、我々の先行研究では粒子表面に非線形性の大きなポリマーを成長することで非線形性の増大することを見出した。ここで非線形光学ポリマーとは非線形光学効果を担う色素分子とそれを固定するポリマーより構成される。本研究では、この非線形性の増大現象に関わる色素分子と金属ナノ粒子もしくは表面プラズモンとの相互作用の解明を目的とし励起波長に対する第二高調波強度を測定した。

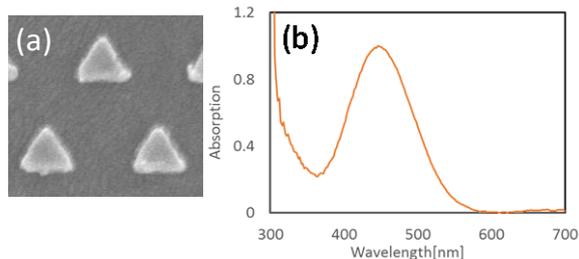


Fig. 1 (a) SEM image of Au nanoprisms and (b) absorption spectrum of NLO polymers

Fig. 1 (a) に検討した金ナノプリズムの SEM 画像を示す。ここでは色素分子をジヒドロキシルニトロスチルベンとし、ホストポリマーをポリメチルメタクリレート(PMMA)とした。Fig. 1(b) にその吸収スペクトルを示す。色素分子の濃度は 10 wt% であり、厚さ 30 nm の薄膜を金ナノ粒子表面に成長した。色素を分散していないポリマーのみを成長した系を比較のために用意した。Fig. 2 に色素ドープ及び未ドープポリマーを成長した金ナノプリズムの吸収スペクトルを示す。色素分子の有無に依らず、830nm 付近に吸収ピークをもつスペクトルが得られた。吸収スペクトルに有意な違いは見られなかったが、これは色素の吸収ピークは 450 nm であり、表面プラズモン共鳴帯でのポリマー誘電率が色素の有無に依存しないことによる。

Fig. 2 には第二高調波発生時の励起光波長に対する依存性も示した。色素分子を分散していないポリマーを成長した系では第二次高調波は吸収ピークとほぼ一致する 840 nm 付近で第二次高調波ピークを示した。これに対して、色素ドープしたポリマーを成長した系では第二高調波のピークは 880 nm に表われ、しかも、第二次高調波発生量のピークは色素ドープしていないポリマーを成長した系と比較して 5 倍に及んだ。この色素分子による第二次高調波発生量の増大効果は、非線形光学効果が単純に色素による分子非線形性と金属ナノ粒子の表面非線形性の足し合わせによるものとする解釈では説明できない。第二次高調波の増大効果の大きかった励起波長である

880 nm 付近は、色素の吸収ピーク波長である 450 nm のほぼ 2 倍に相当する。そのため、色素に対する二光子共鳴励起効果が表面プラズモン増強効果に加え、第二次高調波発生量の増大に寄与したものと考えている。

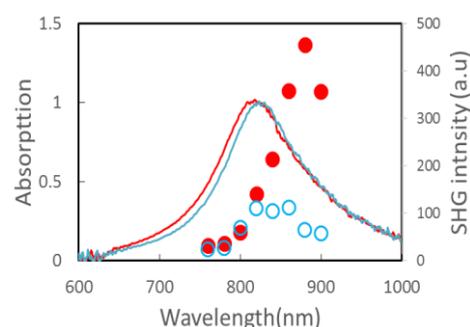


Fig. 2 Absorption spectrum of Au nanoprism coated with pristine PMMA (blue) and dye-doped PMMA (red). SHG intensities against excitation wavelength. Red and blue circles correspond to the date of pristine PMMA coated and dye-doped PMMA coated nanoprism.