## 金ナノ粒子/NL0 ポリマー複合系における非線形性増大効果の考察

Understanding mechanism of SP-enhanced nonlinearities of NLO polymer/Au

nanoparticle hybrid system

静岡大工 〇蒔山 拓海,青島 諒,小野 篤史,居波 渉,川田 善正,杉田 篤史

Shizuoka Univ., Sugita Lab., °T. Makiyama, R. Aoshima, A. Ono, W. Inami, Y. Kawata, A. Sugita E-mail: sugita.atsushi@shizuoka.ac.jp

本発表では NLO ポリマーを表面に成長した金ナノ粒子の非線形光学現象について報告する。表 面プラズモン(SP)共鳴励起した金ナノ粒子は第二高調波(SHG)を発生するが、我々の先行研究では、 金ナノ粒子表面に非線形性の大きなポリマー物質を成長すると、その強度が一桁程度増大するこ とを見出した。この非線形媒質による増大機構を化学的相互作用という観点から考察するため、 モデルシステムの SHG 励起スペクトルを測定し、紫外可視吸収及び紫外線励起光電子スペクトル と比較した。モデルシステムでは、金ナノ粒子を正三角柱プリズム状とし、その上に非線形光学 ポリマー薄膜を成長した。金ナノ粒子の SP 共鳴波長の調整のため、異なる粒子サイズの金ナノ粒 子を製作した。比較のため、非線形光学ポリマーを未成長の純粋な金ナノ粒子系も用意した。

Fig. 1 (a) にモデルシステム及び純粋な金ナノ粒 子系の放射する SHG 信号量を SP 共鳴波長の関数 として示す。いずれの SP 共鳴波長でもモデルシス テムの方が高強度の SHG 信号を示し、NLO ポリマ ーによる非線形性の増大効果を確認した。増強度の 波長依存性について調べるために、純粋な金ナノ粒 子系の発生した SHG 信号量に対するモデルシステ ムからの SHG 信号量の比 *EF*<sub>SHG</sub> を計算した。*EF*<sub>SHG</sub> は SP 共鳴波長が長くなるほど増大した(Fig. 1 (b))。

EF<sub>SHG</sub>の波長依存性を NLO ポリマーの紫外可視 吸収スペクトルと比較した(Fig. 2)。ここでは、EF<sub>SHG</sub> を励起波長のみならず、SHG 波長に対してもプロ ットした。SHG 波長に対して表示した EF<sub>SHG</sub> は吸 収スペクトルとよく一致した。EF<sub>SHG</sub>を紫外線励起 光電子スペクトルとも比較したが、あまり良い一致 を示さなかった。光電子スペクトルは NLO ポリマ ーと金の電子準位差を決定するためのものである。 これらの比較より、SP 増強光電場が NLO ポリマー を二光子共鳴励起したことが大きな SHG 発生を引 き起こしたものと考察した。



Fig. 1 (a) SHG intensity at SP wavelength for NLO polymer/AuNP (red) and bare AuNP (blue circles) structures. (b)  $EF_{SHG}$  against SP wavelength.



Fig. 2  $EF_{SHG}$  against SHG (open) and excitation wavelength (filled circles). The solid curve is absorption of NLO polymer.