

金ナノロッドの非線形電気光学効果

(東京工芸大工・基礎教研セ) ○實方 真臣

【序論】 大きな非線形光学定数を有する物質は、光エレクトロニクス材料への応用が可能となる。そのような期待から、貴金属ナノ粒子系についても超高速レーザーを用いた非線形分光法によって、その非線形光学特性に関する研究が盛んに行われている。¹⁾ また、金属ナノ粒子系の非線形光学特性は、局在表面プラズモンを興味を中心として研究が進められ、それらはその組成金属やサイズ・形状に対する顕著な依存性を示すことが知られるに至っている。本研究では、光カー効果を利用した非線形分光法の一つである電場変調吸収法を用いて、金ナノロッドの三次の非線形光学応答を調べた。また、電場吸収より得られた三次の非線形電気感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ より、金ナノロッドの光学遷移過程について検討した。

【実験】 図1に示す短軸4 nm/長軸20 nmの金ナノロッド分散コロイド溶液※(分散媒:トルエン)を測定に用いた。線形吸収スペクトルの測定には簡易分光器 s2000 (Ocean Optics) を用い、また電場吸収スペクトルの測定には 200W Xe ランプ LI-7212 (浜松ホトニクス) を光源とする、25cm 分光器 SG-250 (光研工業) で構成された自作の分光システムを用いた。また、試料コロイド溶液に高電場を印加するため

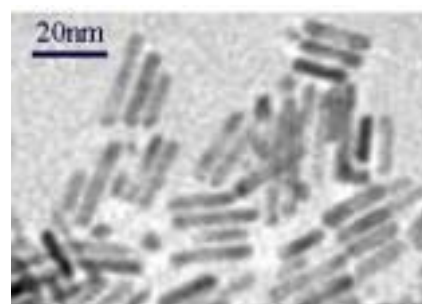


図1 金ナノロッドのTEM像

の微小ギャップ電場光学セルは、電場印加による試料の変化や絶縁層の劣化を避けるため研究室で自作したフロー型のセルを用いている。このフローセルは、セル容量 18 μl 、全システム容量 170 μl となっており、微量の試料溶液に対する電場吸収スペクトルの測定を可能とする。測定の際、チュービングポンプによって流量約 5~250 $\mu\text{l}/\text{min}$ で試料溶液をセルシステム内に循環させた。また、このセルの電場ギャップ d は膜厚測定器 F20 (Filmetrics) により直接測定し、今回の測定には $d = 96 \mu\text{m}$ のセルを用いた。また、分光システムの自動計測制御、およびスペクトルの解析は、科学計算ソフト IGOR Pro 5 (WaveMetrics) を用いて行われた。

【結果と考察】 図2に、金ナノロッドの線形吸収(太線)を示す。金ナノ粒子系の光吸収は、表面プラズモン共鳴とバンド間遷移の重なったハイブリッドなバンドとなる。特に、金ナノロッドでは、短軸方向と長軸方向の分極に由来する二つの表面プラズモン共鳴の存在が知られて

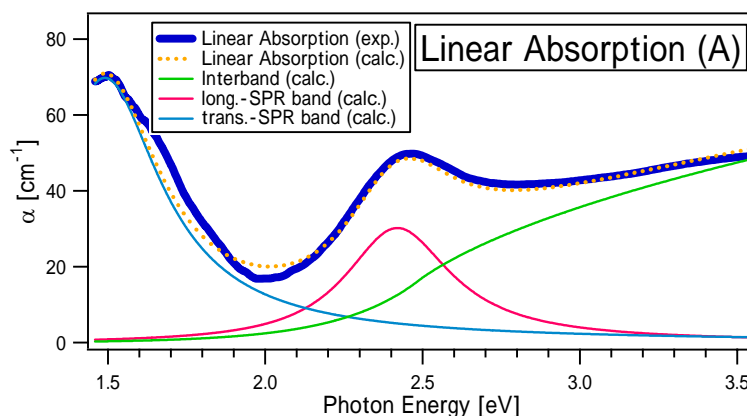


図2 金ナノロッドの光吸収スペクトルとその最適化の結果

おり、それらが 2.5 eV と 1.5 eV 付近に、それぞれ観測された。さらに、2.0 eV 付近を吸収端とする金の 6d バンドと 6sp バンドに由来したバンド間遷移もまた、光吸収に重なって観測される。最適化処理によって得られたこれら三つの吸収成分を図2に示した(細線)。次に、この線形吸収

の測定波長範囲に対して印加電場 $F = 60 \text{ kV/cm}$ で測定された電場吸収スペクトルを図3に示す。このスペクトルは、非常に特徴的な振動挙動を示すとともに、長短両軸方向いずれの表面プラズマ共鳴の一次微分成分、二次微分成分の線形結合で再現することは不可能であった（考えられる理由は、後述する）。

これら金ナノロッドの線形吸収 $\alpha(\omega)$ と電場吸収 $\Delta\alpha(\omega)$ の **Kramers-Kronig** 解析[(1)式]により、屈折率 n 、 Δn と消衰係数 k 、 Δk の分散関係を求め、さらにそれらを用いて(2)式より三次の非線形複素電気感受率 $\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega)$ の分散関係を求めた(図4)。^[2] 虚部の電気感受率 $\text{Im}\chi^{(3)}$ の大きさは、光エネルギー 2.2 eV 付近のところで、 $\chi^{(3)} \sim 2 \times 10^{-13} \text{ esu}$ であることが今回の解析で分かった。最近、超高速共鳴光散乱法によって金ナノ

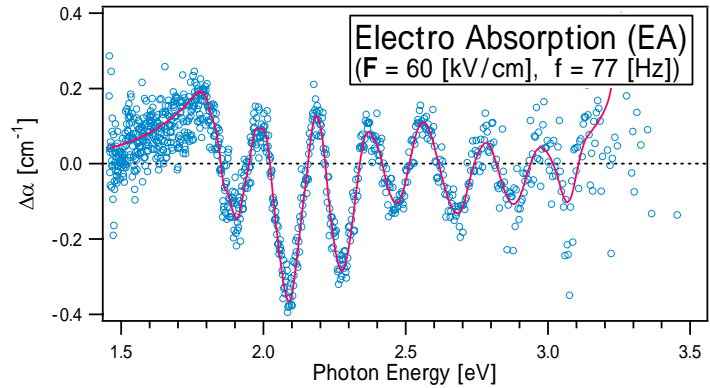


図3 金ナノロッドの電場吸収スペクトル

ロッド（短軸 20 nm ）の三次の非線形電気感受率が $\chi^{(3)} \sim 3.6 \times 10^{-10} \text{ esu}$ であると報告された。^[3] 測定手法もサイズも異なり絶対値の比較はできないものの、表面プラズモン共鳴による価電子集団運動を対象とした値であるため、単純金属（クラスター）の光学応答に対する振動子強度の総和則^[4]とその表面/体積構成原子数比から一電子あたりの振動子強度を考えると、 $\chi^{(3)}$ は $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ esu}$ 程度になると見積もられる。これは電場吸収で得られた $\chi^{(3)}$ に近いことから、電

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \dots (1)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega; \mathbf{0}, \mathbf{0}, \omega) = \frac{n\Delta n - k\Delta k}{2\pi F^2} - i \frac{n\Delta k + k\Delta n}{2\pi F^2} \quad \dots (2)$$

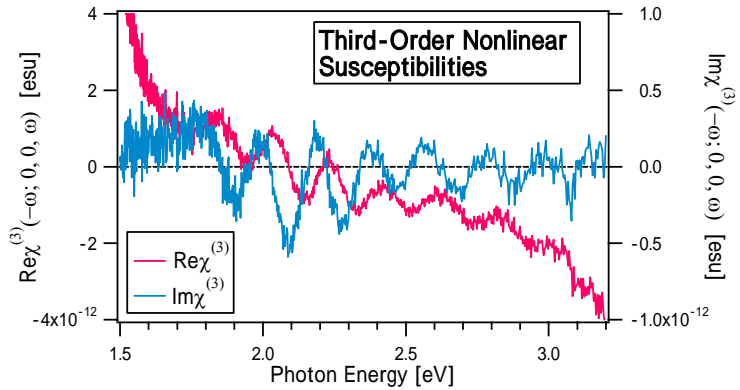


図4 金ナノロッドの三次の非線形電気感受率 $\chi^{(3)}$

場吸収で観測された光学遷移は、表面プラズモン共鳴のような価電子系の集団励起に由来するのではなく、個別的な一電子励起によるものであることが示唆される。さらに、電場吸収スペクトルはバンド間遷移(図1)を用いたときの **K-K** 解析によって得られる $\text{Im}\chi^{(3)}$ の分散関係でよく再現されることも、このことを支持していると考えられる。特異な振動挙動を伴うこの電場吸収の強度が二次の電場依存性を示すことから、現在この一電子的非線形光学応答の由来について、量子閉じ込め **Stark** 効果との関係性を検討している。

【参考文献】 [1] 中村新男, 濱中泰, 岡田紀之, 福田和弘, 多井豊, 村上純一, 信学技報, **OME2004-11, 2005**, [2] B.-C. Chin, K. Misawa, T. Masuda, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Letts.*, 318, 499 (2000), [3] M. Pelton, M. Liu, S. Park, N. F. Scherer, and P. G. Sionnest, *Phys. Rev. B* 73, 155419 (2006), [4] W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet, *Chem. Phys. Letts.*, 195, 613 (1992)

【謝辞】 金ナノロッド分散溶液(※)、およびその電子顕微鏡写真をご提供下さった大日本塗料(株) 事業開発部開発チームに感謝致します。