

アモルファス・ナノ材料第147委員会
第118回研究会
「プラズモンが拓く機能と応用」

プラズモンの基礎

佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授

(独)科学技術振興機構(JST)さきがけ

「革新的次世代デバイスを目指す材料とプロセス」

研究総括

CONTENTS

1. はじめに
2. 電子分極の古典電子論
 - 2.1 自由電子の運動
 - 2.2 バンド間遷移の束縛電子モデル
 - 2.3 自由電子プラズマ振動とバンド間遷移のハイブリッド
 - 2.4 縦モードの固有振動: プラズモン
3. プラズモンと光波の結合
 - 3.1 プラズモン・ポラリトン
 - 3.2 表面波モードとの結合
 - 3.3 表面プラズモン・ポラリトンの分散式
 - 3.4 ナノ粒子のプラズモン
 - 3.5 ナノ粒子分散系のプラズモン
4. おわりに

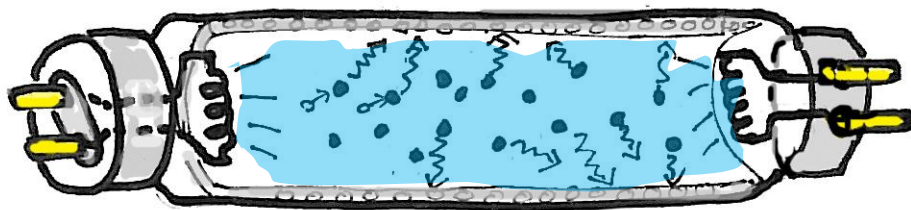
1. はじめに

- この講演は、本研究会「プラズモンが拓く機能と応用」の導入として、プラズモンの基礎概念をつかんでいただくことを目的としています。
- プラズモンは固体中での自由電子の集団励起の量子です。金属表面に存在する光と電荷粗密波の混成状態（表面プラズモン・ポラリトン）がよく利用されます。
- ここでは、古典的な運動方程式とマクスウェルの電磁方程式を用いて、プラズモンの基礎を解説します。

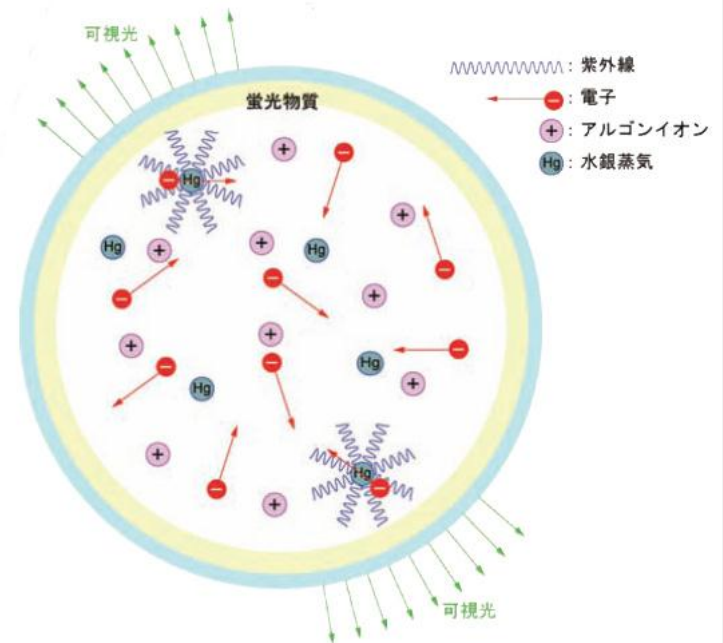
プラズマとは

- 蛍光灯が灯っているとき、電極間には放電が起きています。このとき、蛍光灯の中の気体はプラズマ状態になっています。プラズマとは正電荷と負電荷が分離した状態です。

点灯した蛍光灯の中ではアルゴンのイオンと電子が自由に飛び回っています。つまりプラズマ状態になっています。

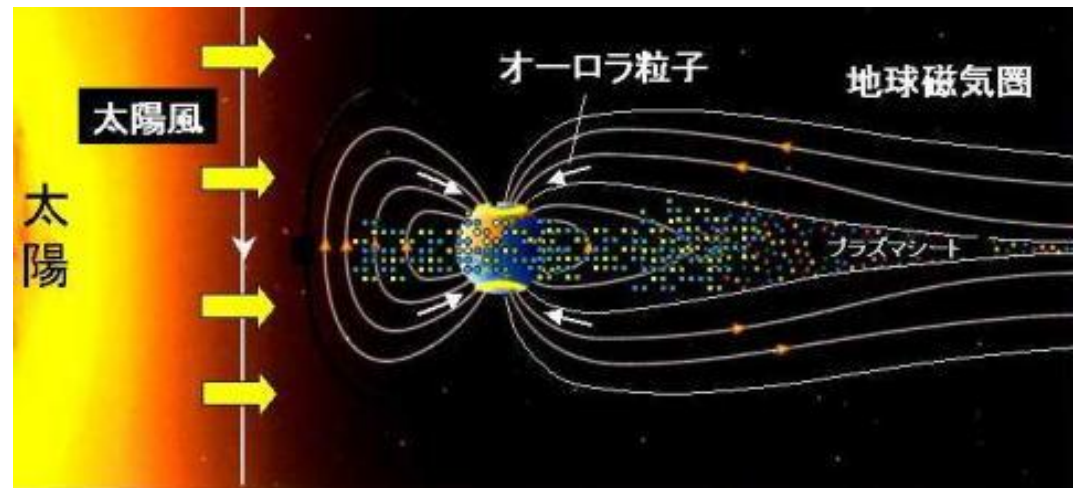


蛍光灯のプラズマの温度は1万度に達します



オーロラもプラズマ

- オーロラは、太陽から吹き出す極めて高温で電離したプラズマ(太陽風)が地球の磁界と相互作用し、大気圏の気体と衝突する際に気体を励起し発光する状態です。



プラズマ周波数とは

- プラズマが振動する電界を受けると、正電荷（陽イオン）は質量が大きいためほとんど動かず、負電荷（電子）のみが振動（往復運動）します。電子の振動は、電界の角振動数 ω が、角振動数 $\omega_p = (ne/\epsilon_0 m)^{1/2}$ 以上になるとついて行けなくなります。この角振動数 ω_p のことをプラズマ周波数といいます。ここに、 n は電子密度、 e は電荷、 m は質量、 ϵ_0 は真空の誘電率です。

固体中のプラズマ

- プラズマは固体の中においても存在します。例えば金属においては、伝導電子が原子核の正電荷からのクーロンポテンシャルを遮蔽するため自由電子のように振る舞いますが、伝導電子が振動電界を受けると、あたかも気体プラズマの中の電子のように、固体のなかを往復運動することができます。
- 気体プラズマと異なるのは、電子の密度 n が非常に大きいこと、電子の質量 m の代わりに有効質量 m^* を用いなければならないこと、誘電率として ϵ_0 ではなく、バンド間遷移を考慮した誘電率 ϵ を用いなければならないこと、散乱によるダンピング(散乱緩和時間 τ)があることです。

プラズマ振動は縦波の電荷粗密波

- プラズマ振動のもう一つの特徴は、この振動が電荷密度の粗密なので縦波だということです。
- このために反電界が働き、これが電気分極の復元力となって自由振動モードをもちます。つまり、**外部電界による強制振動がなくても固有振動の波が存在するのです。**
- この角振動数がちょうど上に述べたプラズマ周波数に相当するのです。
- この振動は量子化されており、 $\hbar\omega_p$ というエネルギーをもつ素励起であると解釈されます。これがプラズモンなのです。



金属の反射とプラズマ

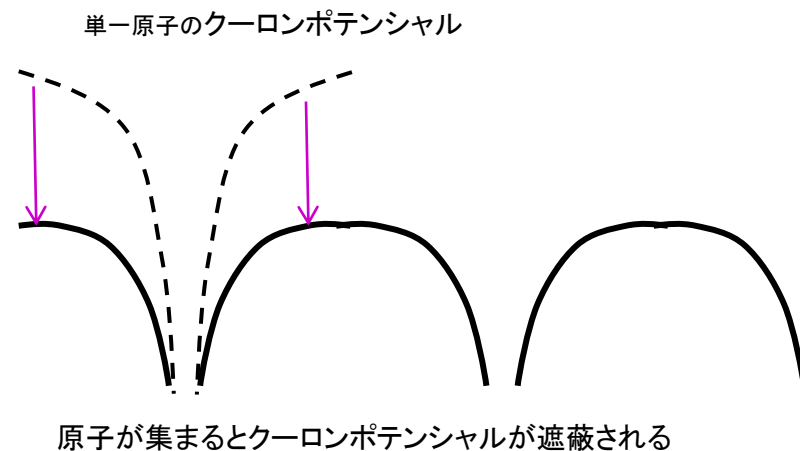
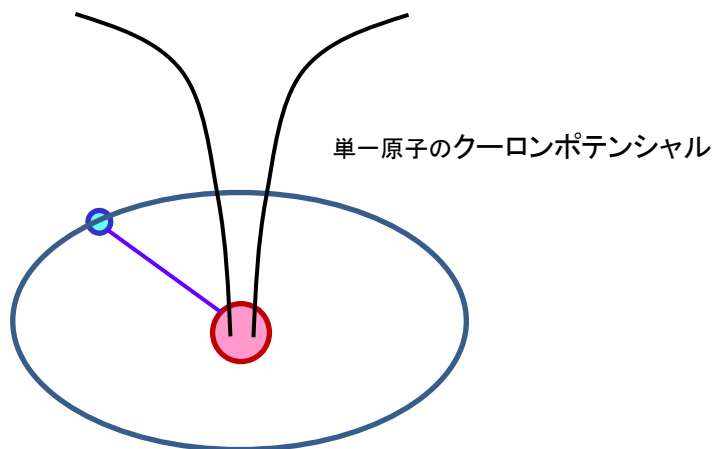
- プラズマ振動は縦波です。一方、光は横波ですから、そのままでは両者がカップルすることはありません。
- 両者を結びつけているのは誘電率です。プラズマ角振動数 ω_p においては、縦誘電率 $\epsilon_{\parallel} = 0$ でなければなりません。光の波長では、縦誘電率は横誘電率にほぼ等しいので、横波である電磁波に対しても $\epsilon = 0$ が成立します。
- 光の角振動数 ω が ω_p より小さいときには $\epsilon < 0$ となります。誘電率の実数部が負だと、屈折率に虚数部が現れ、電界はすぐに減衰して光は入り込めないということを意味します。これが金属の高い反射率の原因です。 ω が ω_p より高くなると光は金属に入り込み、反射率は低下します。

2.電子分極の古典電子論

- 電子分極には、自由電子の電界による強制振動によるものと、価電子の伝導帯へのバンド間遷移によるものがあります。
- これを古典的に扱ったのがDrude-Lorentzの式です。電子分極 P は電子数と電子の変位に比例するので、電界 E のもとでの電子の変位 u についての運動方程式を解くことによって計算できます。

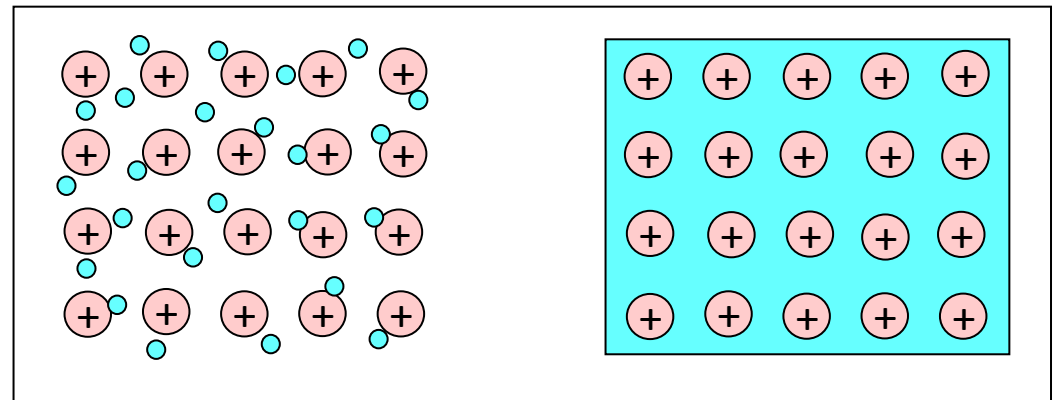
金属中の電子は なぜ自由電子と見なせるのか

- 金属では、構成している原子が外殻電子を放出して結晶全体に広がる電子の海を作っています。
- この電子の海による遮蔽効果で、原子核の正電荷からのクーロンポテンシャルは非常に弱められています。
- このため、電子はあたかも自由電子のように振る舞うのです。実際、有効質量もほとんど自由電子質量と一致すると言われています。



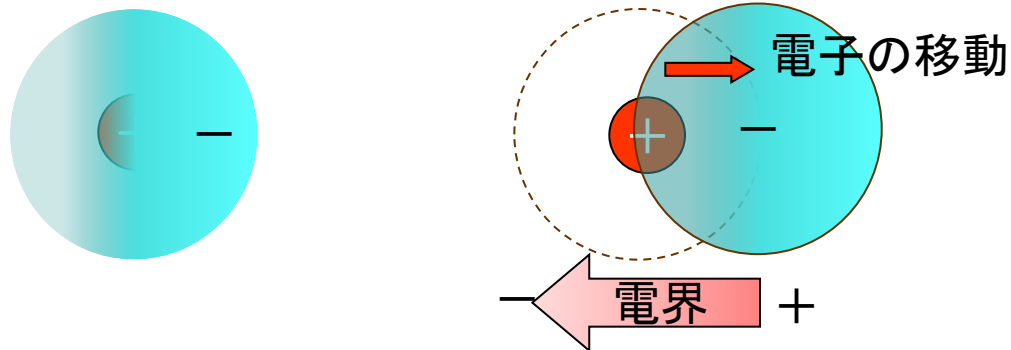
金属結合

- 金属においては、原子同士が接近していて、外殻のs電子は互いに重なり合い、各軌道は2個の電子しか収容できないので膨大な数の分子軌道を形成しています。
- 電子は、それらの分子軌道を自由に行き来し、もとの電子軌道から離れて結晶全体に広がります。これを**非局在化**といいます。
- 正の原子核と負の非局在電子の間には強い引力が働き、金属の凝集が起きます。
- この状態を指して、**電子の海に正の原子核が浮かんでいる**と表現されます。



自由電子とプラズマとの関係

- 金属には電子がたくさんありますが、全体としては中性です。これは、電子による負電荷の分布の中心と原子核の正電荷の中心が一致しているからです。
- 光の電界を受けて電子が+側に移動すると、一側には正電荷が残されます。この結果電気分極が生じるのですが、このように正電荷と負電荷が空間的に分離した状態をプラズマというのです。



2.1 自由電子の運動

- 電界 E のもとにある自由電子の運動方程式は、電子の位置を u 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とすると、

$$m^*d^2u/dt^2 + (m^*/\tau)du/dt = qE \quad (1)$$

で与えられます。

- この運動方程式の左辺は、慣性項とダンピング項のみからなり、復元力が含まれていません。
- ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、自由電子による分極 $P = -Nqu$ の式に代入し、 $D = \epsilon_0\epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、
$$\epsilon_r = 1 - Nq^2 / \{m^*\epsilon_0\omega^2(1 + i/\omega\tau)\} = 1 - \omega_p^2 / \{\omega(\omega + i/\tau)\} \quad (2)$$
を得ます。ここに、 $\omega_p = (Nq^2/m^*\epsilon_0)^{1/2}$ は自由電子のプラズマ角振動数です。

Drudeの分散式(3)

• $\varepsilon_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r$ によって実数部、虚数部に分けて書くと、

$$\varepsilon'_r = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon''_r = \omega_p^2 / \omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)$$

となります。

この式をDrudeの式といいます。

• 自由電子による比誘電率のスペクトルを図1に示します。

• 図のように、 $\omega \rightarrow 0$ では比誘電率の実数部は負で、 $-\infty$ に向かって発散し、虚数部は $+\infty$ に向かいます。

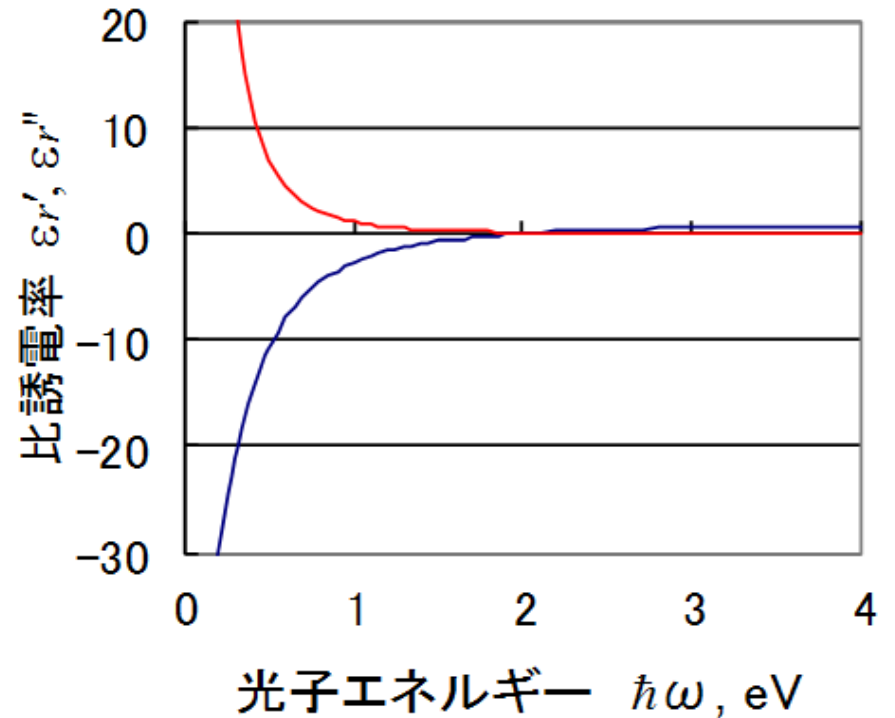


図1 自由電子による複素比誘電率のスペクトル $\hbar\omega_p = 2\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau = 0.3\text{eV}$ として作図

負の誘電率と反射率

- 電磁気学によれば、反射率Rは

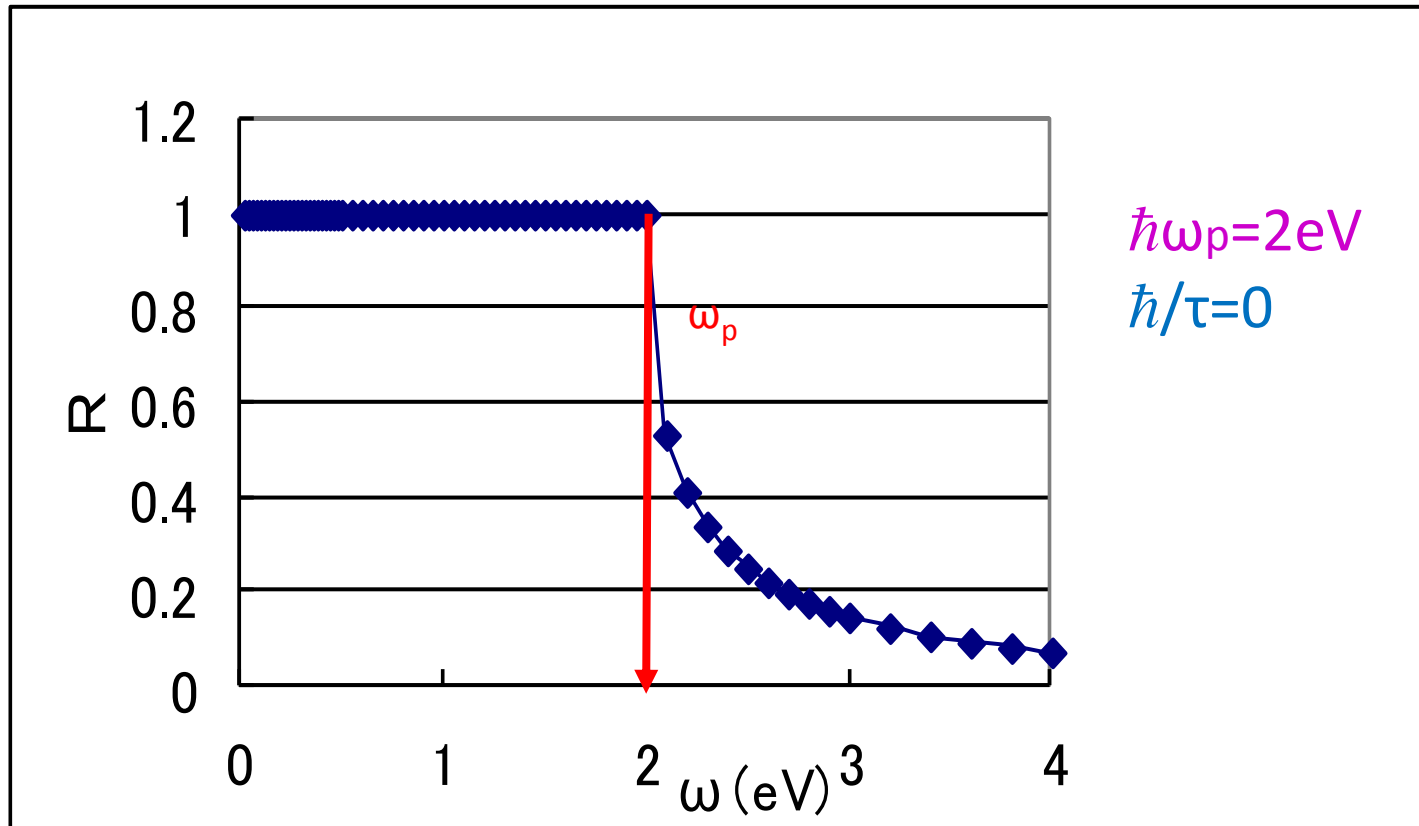
$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right|$$

で表されます。もし、比誘電率 ϵ_r が負の実数ならば、 a を正の数として、 $\epsilon_r = -a$ と表されますから、上の式に代入して

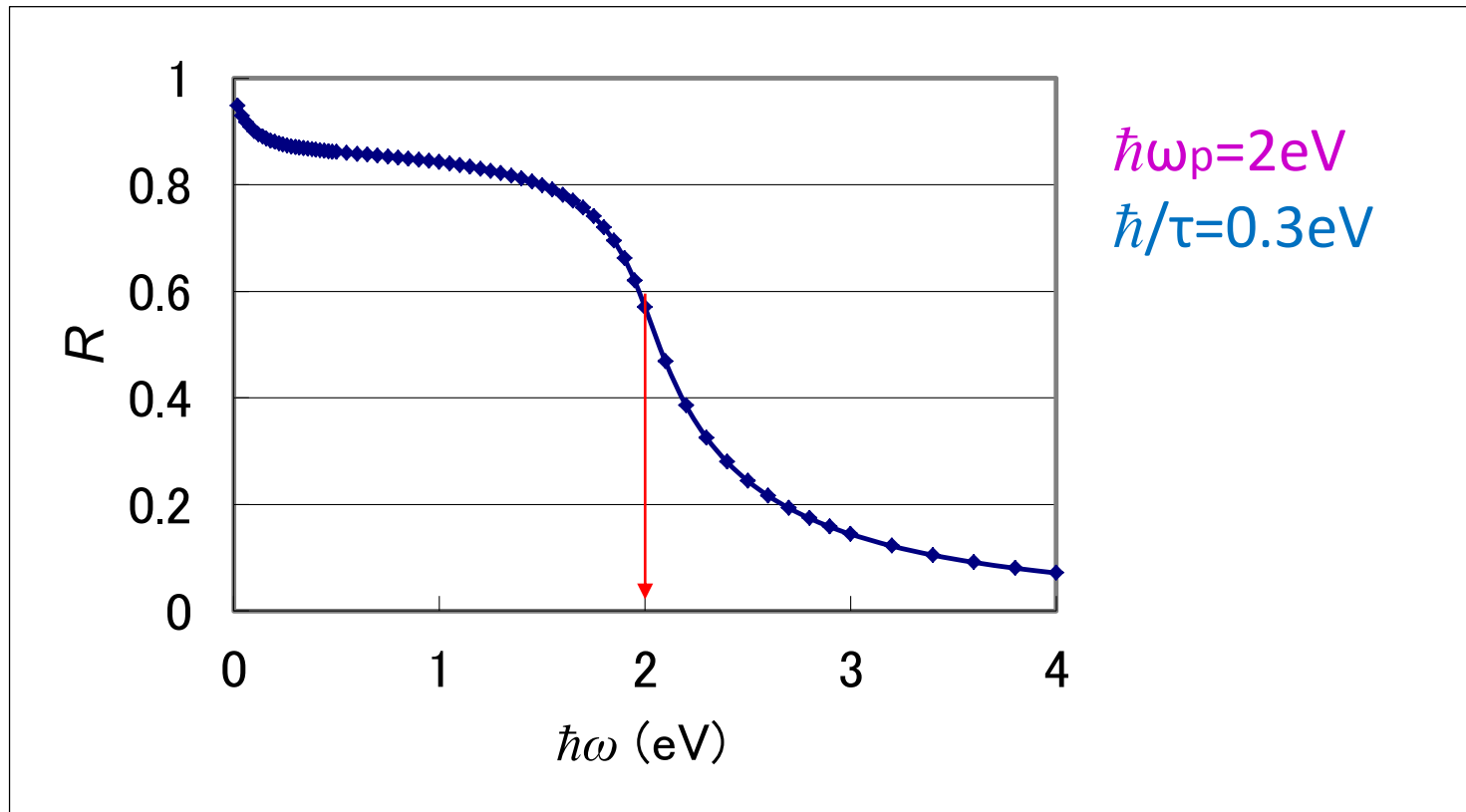
$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{-a} - 1}{\sqrt{-a} + 1} \right|^2 = \left| \frac{i\sqrt{a} - 1}{i\sqrt{a} + 1} \right|^2 = \frac{a+1}{a+1} = 1$$

- となります。すなわち100%反射するのです。

金属の高い反射率 (減衰項なし)



金属の高い反射率(減衰項あり)



減衰項がある場合の反射率のスペクトルは、図に示すように反射率の変化が緩やかになっています。また ω_p 以下の反射率も1よりかなり減少しています。

金銀銅の反射スペクトル

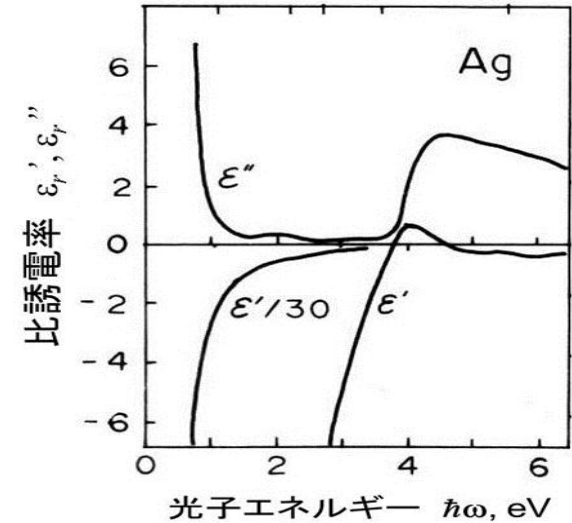
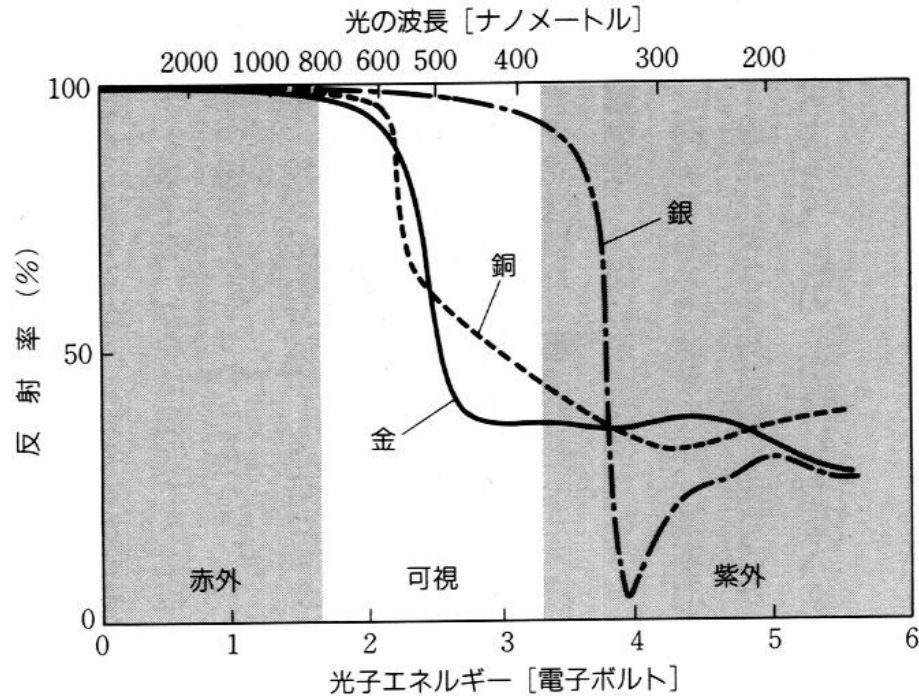
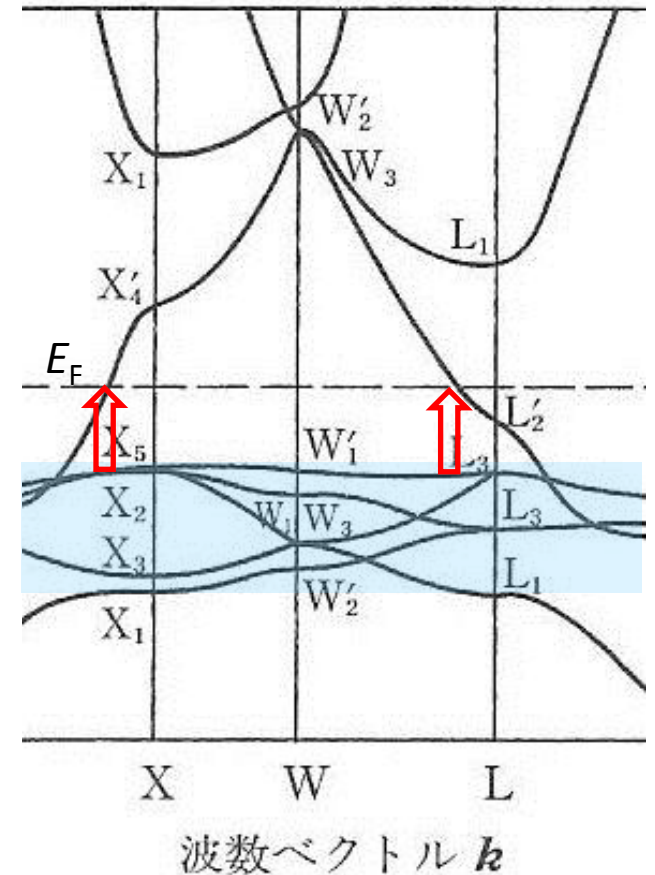


図2 Agの複素比誘電率スペクトルの実験値

- 比誘電率の虚数部(ϵ_r'')は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大しています。Drudeモデルは、低エネルギー領域をよく説明できますが、可視光領域のスペクトルは説明できません。
- これを説明するためには、つぎに述べるバンド間遷移の効果を取り入れなければならないのです。

2.2 バンド間遷移と束縛電子モデル

- 金銀銅の ϵ_r'' の可視・近紫外での増大はバンド間遷移が始まることを表しています。
- 金属において電子はエネルギー帯(バンド)を作っていて、Fermi準位 E_F 以下のバンドは占有され、 E_F 以上のバンドは空いています。
- バンド間遷移とは、光のエネルギーを吸収して、占有された電子状態から、満ちていない電子状態に電子励起が起きることです。
- Cuを例にとると、 E_F の下2eV付近にある3d軌道からなる満ちたバンドから、4s4p軌道からなるバンドの $E > E_F$ の空いた状態への**バンド間遷移**が始まるのです。



金属のバンド構造 (1)

- Cuのバンド構造を示しておきます。

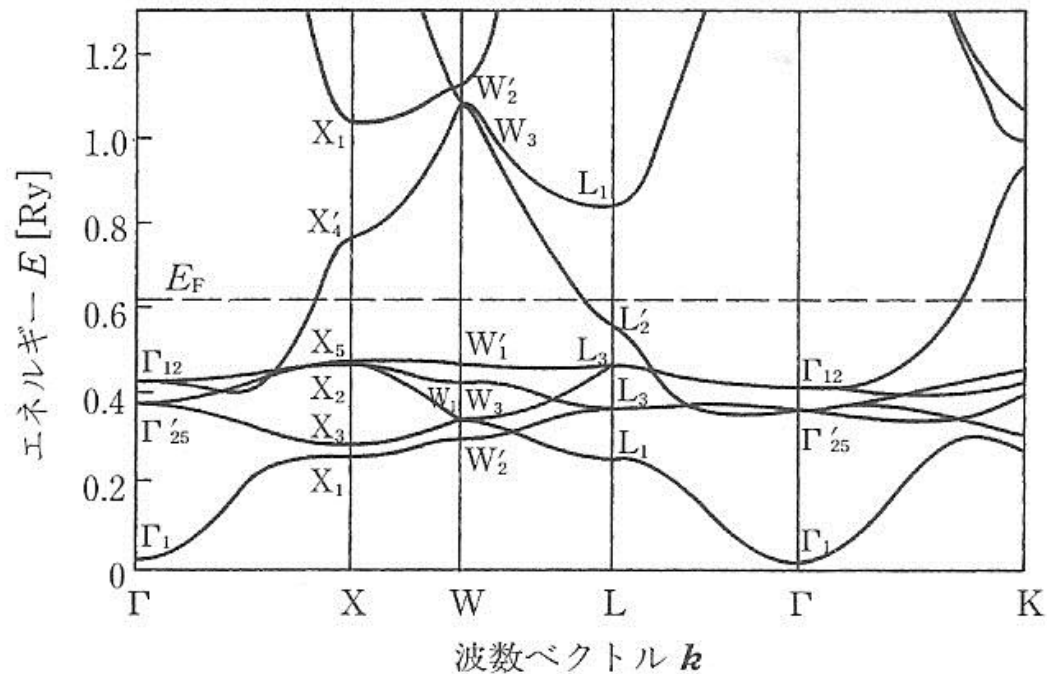
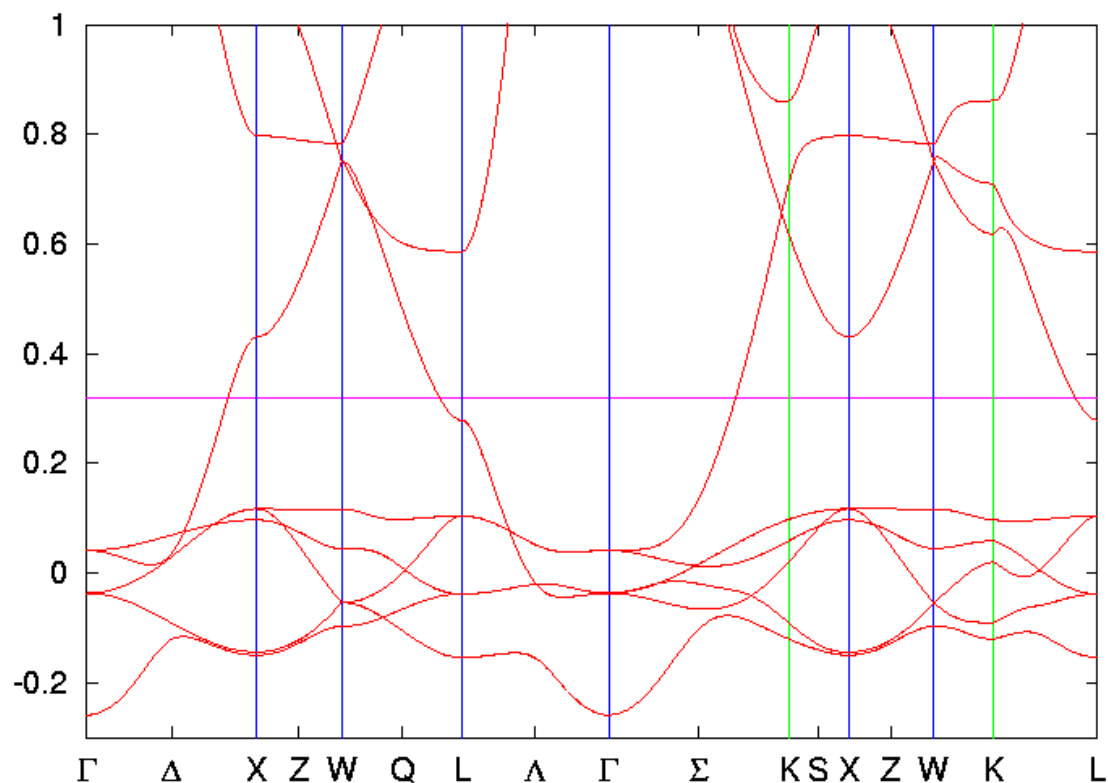


図 16. 38 遷移金属銅 (Cu) のバンド構造

I. Mertig, E. Mrosan, U. Fleck and H. Wonn : *J. Phys.*, **F10** (1980), 407)

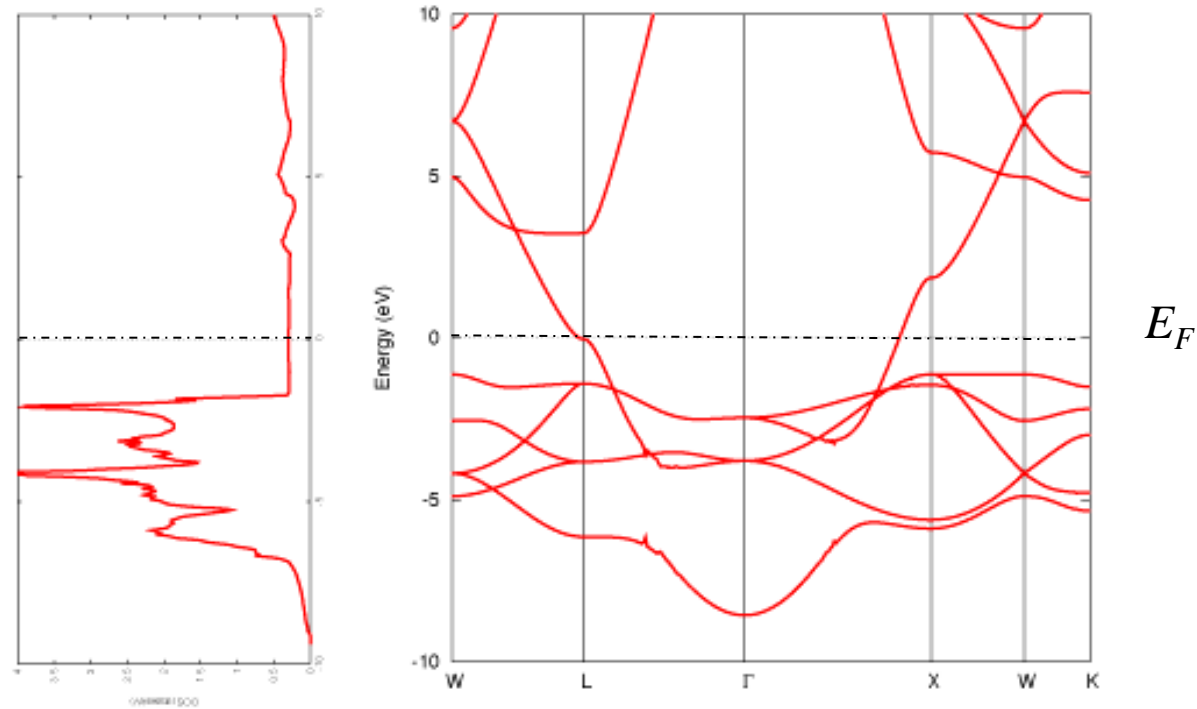
金属のバンド構造 (2)

- Agのバンド構造は下図のとおりです。



金属のバンド構造 (3)

- Auのバンド構造は下図のとおりです。



束縛電子モデル

- バンド間遷移の比誘電率のスペクトルを正確に表すには、量子力学による手続きが必要ですが、ここでは、古典論の描像を使って説明しておきます。
- バンド間遷移の寄与を古典的に扱うには、**バネによって原子核に束縛されている電子のモデル** (Lorentzの束縛電子モデル) を考えます。電子の位置を u 、有効質量を m^* 、緩和時間 τ_0 とすると、運動方程式は、

$$m^*d^2u/dt^2+(m^*/\tau_0)du/dt+m^*\omega_0^2u=qE \quad (4)$$

- で与えられます。ここに、左辺第3項は、**バネの復元力**をあらわしています。 ω_0 は電界が加わらなかったときのバネの固有角振動数を表しています。

Lorentzの分散式

•ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、この式を解いて束縛電子の変位 u を求め、束縛電子の密度 N_b を考慮して電気分極 $P=N_bqu$ 、さらに比誘電率を求めると、

$$\varepsilon_r = 1 - \omega_b^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau_0 - \omega_0^2) \quad (5)$$

が得られます。ここに $\omega_b^2 = N_b q^2 / m^* \varepsilon_0$ です。

この式の実数部と虚数部は、それぞれ

$$\varepsilon_r' = 1 - \omega_b^2 (\omega^2 - \omega_0^2) / \{ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau_0)^2 \} \quad (6)$$

$$\varepsilon_r'' = \omega_b^2 (\omega/\tau) / \{ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau_0)^2 \}$$

というLorentzの分散式で表されます。

Lorentz型スペクトル

- 式(6)を図示したのが図3のスペクトルです。
- 虚数部 ε_r'' には、共鳴型のピークが、実数部 ε_r' には分散型のスペクトルが見られます。
- 3dバンドのように狭いバンドの場合 ε_r' の変化が急峻になります。

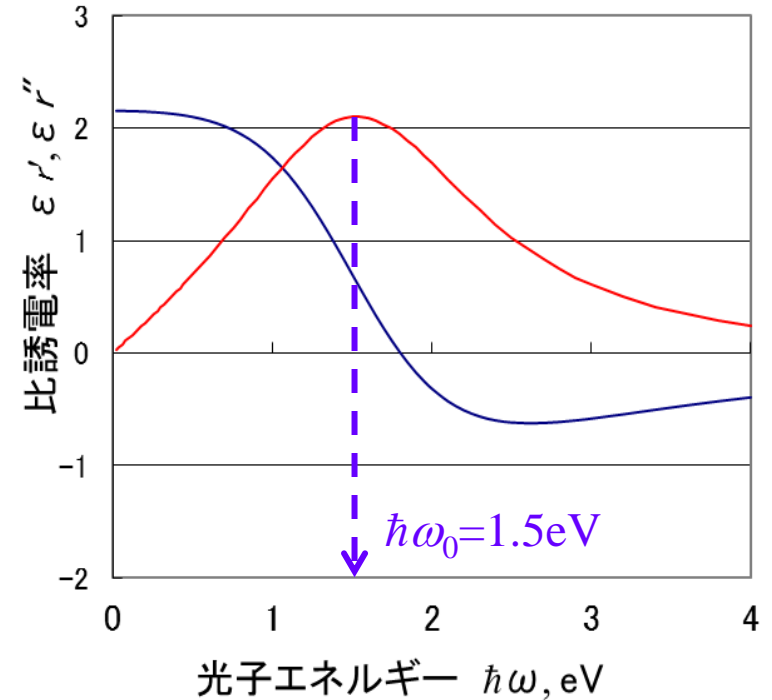


図3. 束縛電子系による複素比誘電率のスペクトル ($\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$ として作図)

2.3 自由電子プラズマ振動とバンド間遷移のハイブリッド

- 図4は、式(3)と式(6)の両方を考慮した場合の複素比誘電率スペクトルです。
- 比誘電率の実数部 ϵ_r' の立ち上がり方は図1に比べて急峻となり、 ϵ_r' が0となる光子エネルギーは、 $\hbar\omega_p$ より低い $\hbar\omega_0$ の付近に現れます。これは、図2のAgのスペクトルを定性的に説明できます。

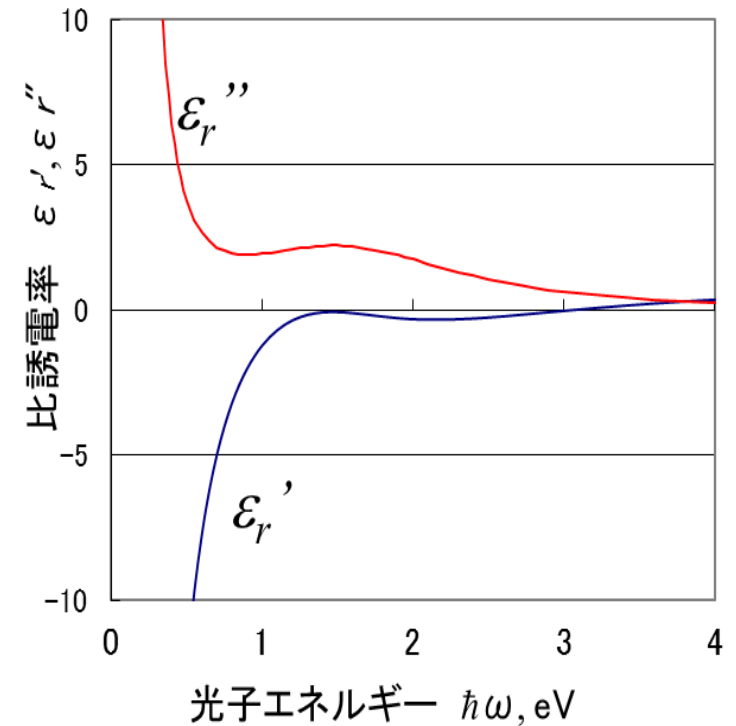
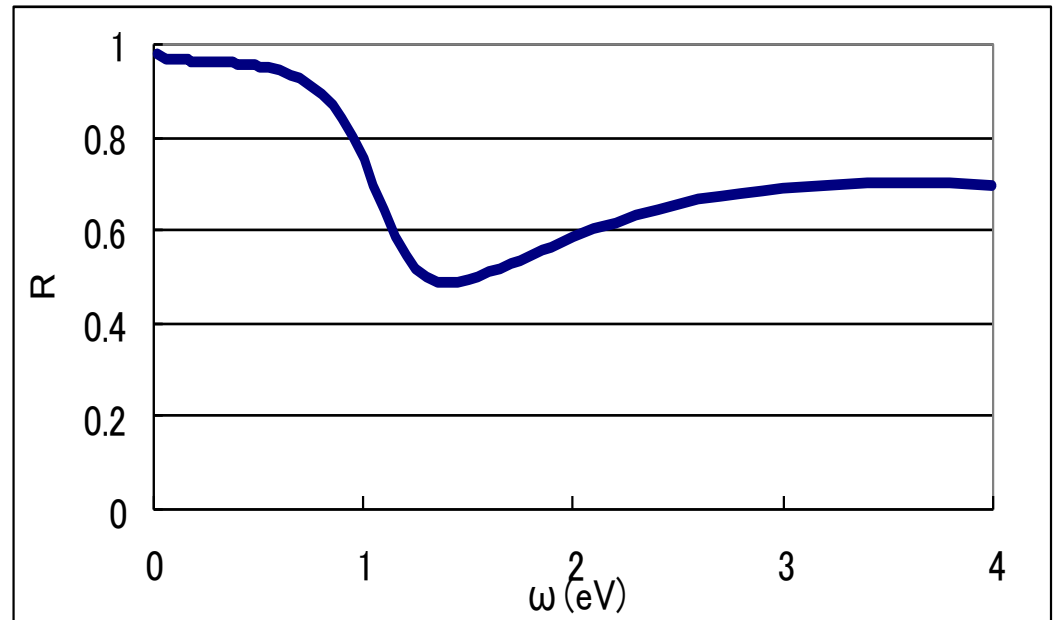


図4 自由電子と束縛電子を考慮したスペクトル ($\hbar\omega_p=2\text{eV}$, $\hbar/\tau=0.3\text{eV}$, $\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$, $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$ として作図)

Drude-Lorentzモデル による反射スペクトル

- 図4の比誘電率スペクトルにもとづいて計算した反射スペクトル
- 貴金属の反射スペクトルの特徴をよく表している。



Drude項とLorentz項が共存するときの反射スペクトル

$$\hbar\omega_p=2\text{eV}, \hbar/\tau=0.3\text{eV}, \hbar\omega_0=1.5\text{eV}, \hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$$

遮蔽されたプラズマ周波数

• 実際の場合、もっと多くのバンド間電子遷移による比誘電率スペクトルの重なりに寄与します。

式(2)において第1項の1の代わりに、誘電率の実数部の重なりによる ϵ_∞ を用いることで、よく説明できます。

このとき $\epsilon_r' = 0$ となる ω を ω_p' とすると、

$$\omega_p' = (\omega_p^2 / \epsilon_\infty - 1 / \tau^2)^{1/2} \quad (7)$$

で表されます。これを遮蔽されたプラズマ周波数と呼びます。

固体中の伝導電子プラズモンのエネルギーはどの程度でしょうか。Agの場合、バンド間遷移を考えないと $\hbar\omega_p = 9.2\text{eV}$ ですが、バンド間遷移による誘電率を考慮すると $\hbar\omega_p' = 3.84\text{eV}$ となります。

2.4 縦モードの固有振動：プラズモン

•自由電子の運動方程式(1)には、復元力の項がないので、固有振動数はありません。にもかかわらず、固有エネルギーをもつ素励起であるプラズモンとして扱えるのはなぜでしょうか。

• 等方的で一様な媒質中では、
$$\operatorname{div} \mathbf{D}=0 \quad (8)$$

が成立します。電束密度の時間・空間変化を $\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})=\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$
 $=\varepsilon(\omega)\mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ とするとこの式は
$$i\varepsilon(\omega)\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}=0 \quad (9)$$

となりますが、これが成立するのは、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}=0$ 、従って $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}$ すなわち横波であるか、 $\varepsilon(\omega)=0$ でなければなりません。

• $\varepsilon(\omega_L)=0$ が成立する振動数 ω_L においては電界の縦モードの振動が存在します。このモードは物質の分極と、その反電界が結合したモードであると考えられます。

反電界が復元力

- 縦モードの電界による自由電子の振動は縦方向の電荷密度の粗密をもたらし反電界が誘起されます。縦方向の反電界係数は1ですから、反電界は $-P/\epsilon_0$ となります。 $P=Nqu$ を考慮すると、反電界を考慮した運動方程式は、ダンピング項を無視すると

$$m^*d^2u/dt^2 + Nqu/\epsilon_0 = qE \quad (10)$$

となり、これより次式が得られます。

$$(-m^*\omega^2 + Nq/\epsilon_0)u_0 = qE_0 \quad (11)$$

- $E_0=0$ としたとき、 $\omega=(Nq/m^*\epsilon_0)^{1/2}\equiv\omega_p$ ならば0でない解をもちます。つまり反電界が復元力として働き、プラズマ周波数を固有振動数とする自由振動が存在するのです。
- この周波数 $\omega=\omega_p$ において $\epsilon(\omega_p)=0$ なので、縦波のプラズマ自由振動が存在し、そのエネルギーは量子化されており、プラズモンという素励起として扱われます。

遮蔽されたプラズモン

- 実際には、束縛電子系(バンド間遷移)による分極が反電界を部分的に遮蔽することによって、プラズモンの周波数は低下すると考えます。
- このため、式(7)の ω_p 'を遮蔽されたプラズモン周波数と呼ぶことがあります。
- 電子線は縦モードのプラズモンと相互作用するので、EELS(電子線損失分光)にはプラズモン周波数において損失のピークが見られます。

3. プラズモンと光波の結合

- プラズモンは電子の粗密波の固有振動で縦波でした。一方、自由空間の光は横波なので、通常、光はプラズモン共鳴を直接見ることはできません。
- 金属と空気の界面には、**界面に沿って進むプラズモン**が存在し、光の入射方法を工夫すれば、光とプラズモンが結合します。
- また、金属のナノ粒子（直径が波長の1/10以下）ではナノ粒子内で働く反電界を受けて、**SPR（表面プラズモン共鳴）**が見られます。

3.1 プラズモン・ポラリトン

自由電子の運動方程式

$$m d^2 \mathbf{u} / dt^2 = q \mathbf{E} \quad (12)$$

において、 $\mathbf{P} = N q \mathbf{u}$ を用いて \mathbf{P} に関する方程式にすると

$$d^2 \mathbf{P} / dt^2 = (N q^2 / m) \mathbf{E} = \omega_p^2 \varepsilon_0 \mathbf{E}$$

となりますから、 \mathbf{P} に $e^{-i\omega t}$ の時間変化を仮定すれば、

$$-\omega^2 \mathbf{P} - \omega_p^2 \varepsilon_0 \mathbf{E} = 0 \quad (13)$$

と書くことができます。

一方、光の場は、マクスウエルの方程式で与えられるので、 \mathbf{E} , \mathbf{H} に対して $e^{-i\omega t + i\mathbf{k}z}$ の時間・空間変化を仮定すると

$$\begin{aligned} \text{rot} \mathbf{H} &= \partial \mathbf{D} / \partial t = -i\omega(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ \text{rot} \mathbf{E} &= -\partial \mathbf{B} / \partial t = i\omega\mu_0 \mathbf{H} \end{aligned} \quad (14)$$

プラズモン・ポラリトンの分散式

式(14)の2つの式から H を消去すると

$$-\omega^2 \mathbf{P} + (c^2 K^2 - \omega^2) \epsilon_0 \mathbf{E} = 0 \quad (15)$$

(13)と(14)が \mathbf{P} 、 \mathbf{E} の如何に関わらず成立する条件を求めると、

$$\begin{vmatrix} \omega^2 & \omega_p^2 \epsilon_0 \\ \omega^2 & (\omega^2 - c^2 K^2) \epsilon_0 \end{vmatrix} = 0 \quad (16)$$

これより、

$$\omega_p^2 - (\omega^2 - c^2 K^2) = 0 \quad (17)$$

書き換えると $\omega = \{ \omega_p^2 + c^2 K^2 \}^{1/2} \quad (18)$

が得られます。これが、**プラズモン・ポラリトンの分散式**です。
その固有状態は、**プラズマ振動と光が混じり合った状態**です。

光によってプラズモンを 直接励起することはできない

- $\omega < \omega_p$ に対しては、式(17)より $c^2 K^2 < 0$ となりますから媒体内を進む光はありませんから分散曲線もありません。式(18)において、 $K \rightarrow \infty$ とすると、自由空間の光の分散つまり

$$\omega = cK \quad (19)$$

に漸近しますが交わることはありません。

- 光によってプラズモンを励起するには、エネルギーと運動量の保存則を満たさねばなりません。交点をもたないということは、光によってプラズモンを直接励起することはできないということを意味します。

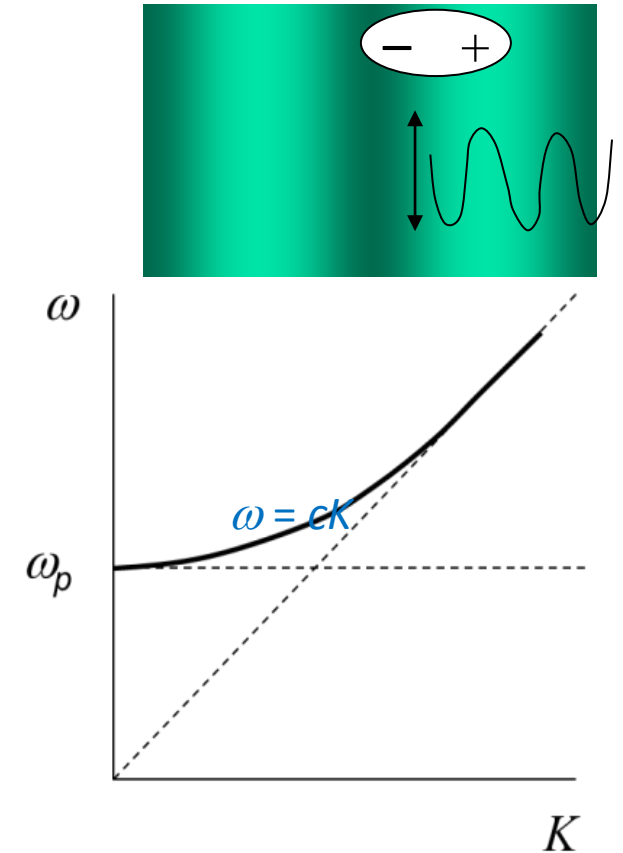
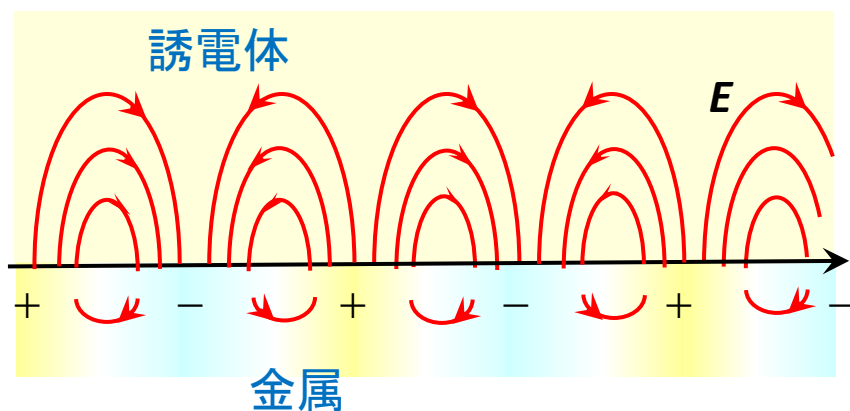


図5 プラズモン・ポラリトンの分散曲線

3.2 表面波モードとの結合

- 表面プラズモンは、表面電荷密度の振動の量子ですが、通常、金属表面における電子の集団的な振動を表す言葉として用いられます。表面電荷振動と電磁波とが結合した振動の量子が表面プラズモン・ポラリトンです。



界面に沿って進む電磁波と プラズモンの結合

- 図6に示すように比誘電率 ϵ_1 の媒質1から、比誘電率 ϵ_2 の媒質2に光が進むときに、両媒質の界面に沿って進む波が存在するためにはどのような条件が必要かを考えます。
- 媒質1,2を進む波の波数ベクトルをそれぞれ k_1, k_2 とすると、

$$k_{1x}^2 + k_{1z}^2 = k_1^2 = k^2 \epsilon_1 \quad (20)$$

および

$$k_{2x}^2 + k_{2z}^2 = k_2^2 = k^2 \epsilon_2 \quad (21)$$

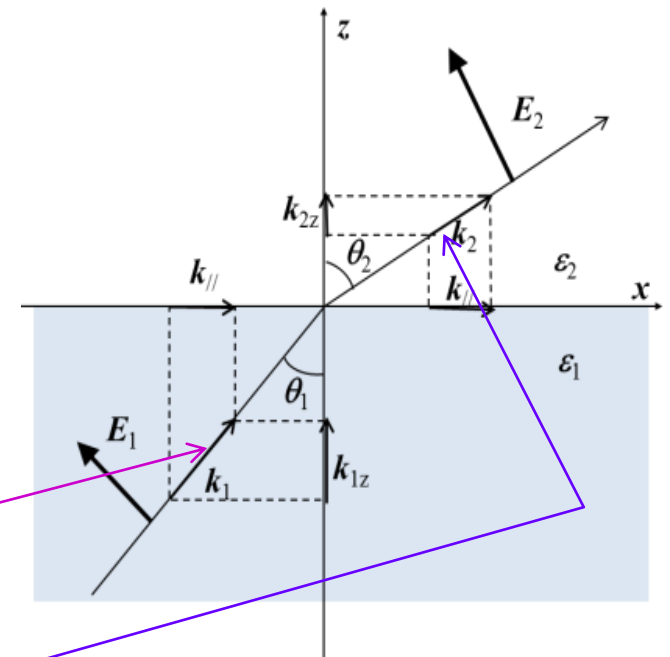


図6 媒体1と媒体2の界面を通しての光の伝搬

ここに k は真空での波数で、 $k=2\pi/\lambda=\omega/c$ です。

界面に沿った波数の連続性

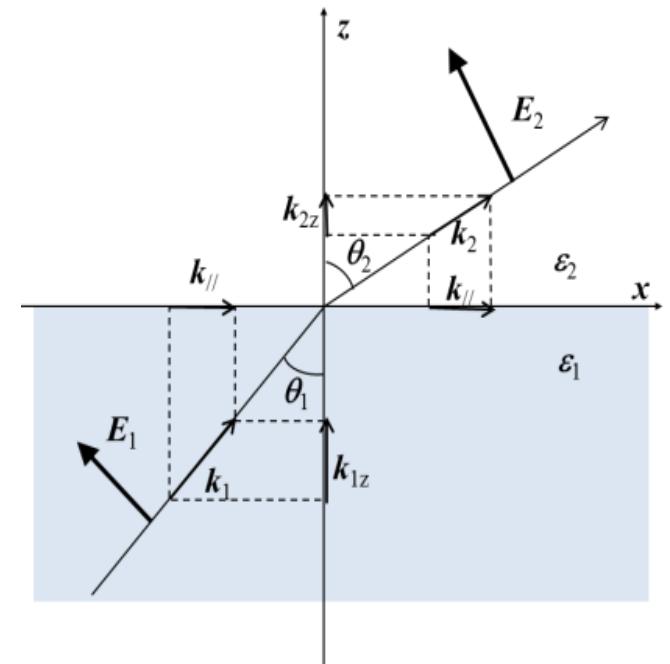
界面に平行な成分の連続性から $k_{1x} = k_{2x} = k_{//}$ となります。

これを用いると式(20)および(21)は、それぞれ、 $k_{//}^2 + k_{1z}^2 = k^2 \varepsilon_1$ 、および、 $k_{//}^2 + k_{2z}^2 = k^2 \varepsilon_2$ 、となります。2式の差および和から、

$$k_{1z}^2 - k_{2z}^2 = k^2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad (22)$$

$$k_{//}^2 = \{k^2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - (k_{1z}^2 + k_{2z}^2)\} / 2 \quad (23)$$

が得られます。



$k_{//}$ 界面に沿った波数成分

界面に平行な電界の連続性と 界面に垂直な電束密度の連続性

それぞれの媒体中では $\text{div}D=0$ なので、

$$k_{//}E_{1x} + k_{1z}E_{1z} = 0 \quad (24)$$

$$k_{//}E_{2x} + k_{2z}E_{2z} = 0 \quad (25)$$

が成立します。

界面に平行な電界の連続性、界面に垂直な電束密度の連続性を用いると、

k_{1z} と k_{2z} の間には

$$\varepsilon_2 k_{1z} = \varepsilon_1 k_{2z} \quad (26)$$

の関係が得られるので、両媒体における界面に垂直に進む波の波数成分として、

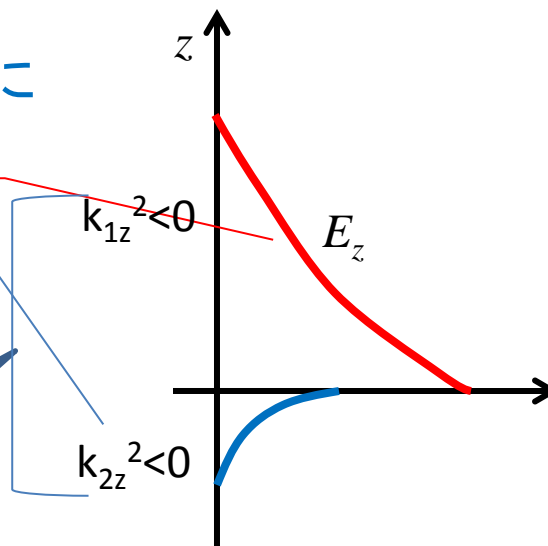
$$k_{1z}^2 = k^2 \varepsilon_1^2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (27)$$

$$k_{2z}^2 = k^2 \varepsilon_2^2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (28)$$

が得られ、式(23)、(27)、(28)から、

$$k_{//}^2 = k^2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \quad (29)$$

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0$



表面波モードが存在するには

- 両媒体の比誘電率は実数であるとする、表面に局在した光のモードが存在するには、両媒体中で k_{1z} と k_{2z} が虚数となり、界面で $k_{//}$ が実数という条件が満たされなければなりません。このためには

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0, \text{ かつ、} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0 \quad (30)$$

が成立しなければならないということになります。

- 実際、AuやAgなどの貴金属では、 $\omega < \omega_p$ において比誘電率の実数部が負の大きな値をもつことが知られておりますから、条件(30)が成立し表面波モードが存在するのです。

3.3 表面プラズモン・ポラリトンの分散式

- 前節で導いた結果を使って、表面プラズモン・ポラリトン(SPP)について考察しましょう。前節の最後では、比誘電率を実数として扱いましたが、実際の金属では、複素数で扱わなければなりません。媒体1について、

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1'' \quad (31)$$

とします。ここに、 ε_1' および ε_1'' は実数です。また ε_2 は、媒体2を誘電損失のない誘電体であるとして、実数であるとして。

- このときSPPの波数の成分 $k_{//}$ についても複素数 $k_{//} = k_{//}' + i k_{//}''$ で扱わねばなりません。実数部は界面に沿って伝搬するSPPの空間的な波長を決め、虚数部はSPPのダンピングを表します。式(29)に代入すると、 $|\varepsilon_1'| \gg |\varepsilon_1''|$ 、 $k_{//}' \gg k_{//}''$ として、

表面プラズモンポラリトンの分散

$$k_{//}' \approx k \{ \varepsilon_1' \varepsilon_2 / (\varepsilon_1' + \varepsilon_2) \}^{1/2} \quad (32)$$

$$k_{//}'' \approx k \varepsilon_1'^{-1/2} \varepsilon_1'' \varepsilon_2^{1/2} (\varepsilon_1' + \varepsilon_2)^{-1/2} / 2 \quad (33)$$

式(32)から、 $\lambda_{\text{SPP}} = 2\pi/k_{//}' = \lambda \{ (\varepsilon_1' + \varepsilon_2) / \varepsilon_1' \varepsilon_2 \}^{1/2}$

式(32)において、媒体1が単純な自由電子モデルの当てはまる金属とすると

$\varepsilon_1' = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$, 媒体2が真空とすると $\varepsilon_2 = 1$ となり、

$$k_{//}'^2 = k^2 \{ \varepsilon_1' \varepsilon_2 / (\varepsilon_1' + \varepsilon_2) \} = (\omega/c)^2 (1 - \omega_p^2 / \omega^2) / (2 - \omega_p^2 / \omega^2)$$

この式を解析的に解くかわりに、 $k_{//} \rightarrow 0$ に対して ω は $k_{//}c$ に漸近し、 $k_{//} \rightarrow \infty$ に対して ω は $\omega_p / 2^{1/2}$ に漸近することを考慮してグラフにしたのが図7です。

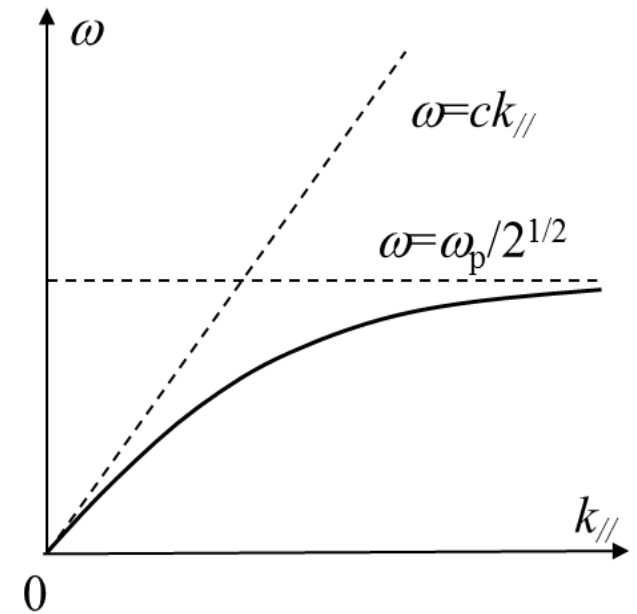


図7 表面プラズモン・ポラリトンの分散式

真空中では

表面プラズモンも光で励起できない

- 図8は、SPPを構成する電荷の粗密波と電界ベクトルを描いたものです。
- ダンピングのない単純な自由電子モデルが成り立つ完全導体を考えたので、表面の電界は面に対して垂直になっています。SPPを励起するには、**エネルギー保存則と運動量保存則**を満たさねばなりません。
- $\omega < \omega_p/2^{1/2}$ に対して $\varepsilon_1' \varepsilon_2 < 0$ 、 $\varepsilon_1' + \varepsilon_2 = 2 - \omega_p^2/\omega^2 < 0$ が成立するので、

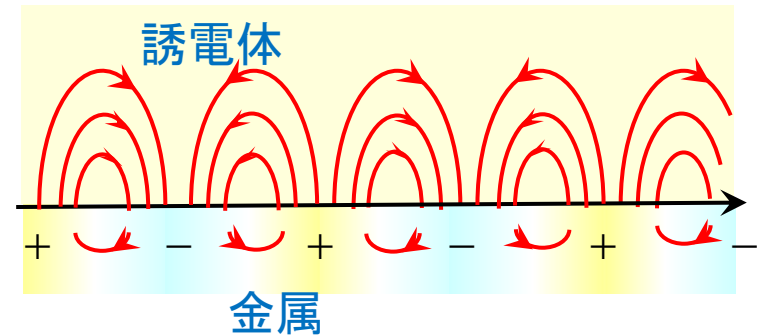


図8 金属表面付近の電子の粗密と電界ベクトル

SPPモードが存在していますが、光の分散関係 $\omega = ck_{//}$ と交点をもちません。従って、真空中から光を照射してもSPPは励起されません。

表面プラズモンの 励起方法

- SPPの分散曲線は、図9(a)に示すように、屈折率 n の媒体中を進む光の分散 $\omega=ck_{//}/n$ とは交点を持ちます。
- 図9(b)はこれを実現するために通常用いられる実験配置です。Otto配置では、誘電体/空気/金属の三層構造において全反射角を調整すると、プリズム表面にエバネセント場が生じ、そのすそが空気/金属界面にとどいてSPPが励起されます。
- 一方、Kretschmann配置では、誘電体/金属/空気の構造をとり、プリズムと金属層の境界に生じたエバネセント場が薄い金属層を突き抜けて、金属/空気界面にSPPを励起します。SPPが励起されると、プリズムからの全反射光は急峻に減少します。

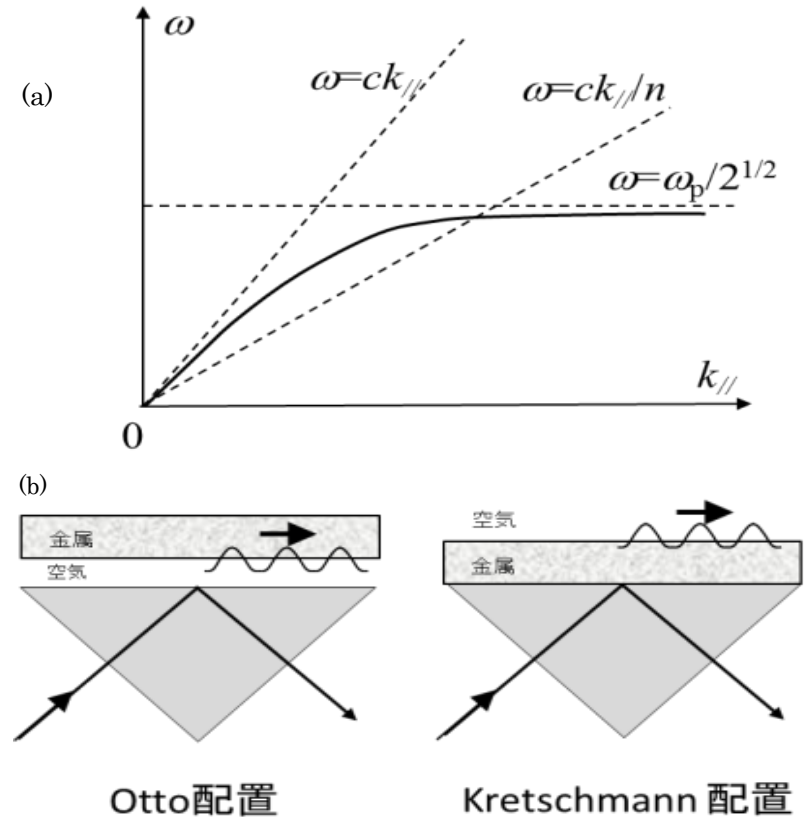


図9 表面プラズモンの励起方法

- SPPは媒質の屈折率に敏感なので、空気層の代わりに液体やガスなどを用いた計測によって高感度センサーに応用されます。

3.4 ナノ粒子のプラズモン

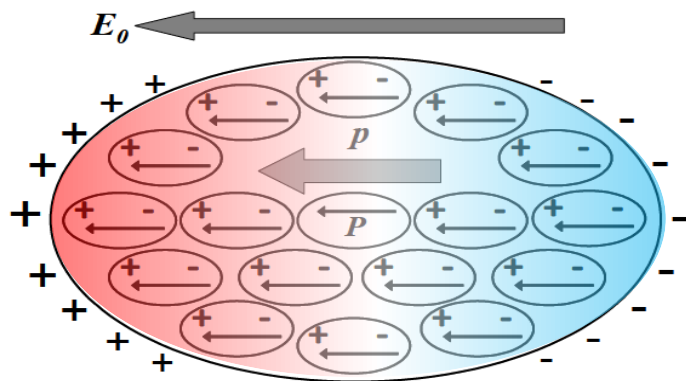
- プラズマ周波数より低い周波数で比誘電率が負の値をとる領域における金属微粒子の光学応答は、粒子のサイズ、形状、まわりの媒質によって大きく異なります。
- この現象を理解するには、粒子形状や粒子の周りの環境を考慮したモデルが必要です。
- 準静的近似が成立するとして、通常の静電磁気学で応答を考えます。

(以下の解説は、東海大工学部の若木守教授が執筆された下記の書物を参考にさせていただきました。)

M.Wakaki and E.Yokoyama: "Optical Properties of Oxides Films Dispersed with Nanometric Particles"
In "UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", ed. C.R.Kumar,
Springer-Verlag GmbH (2012)

電界中のナノ粒子の分極

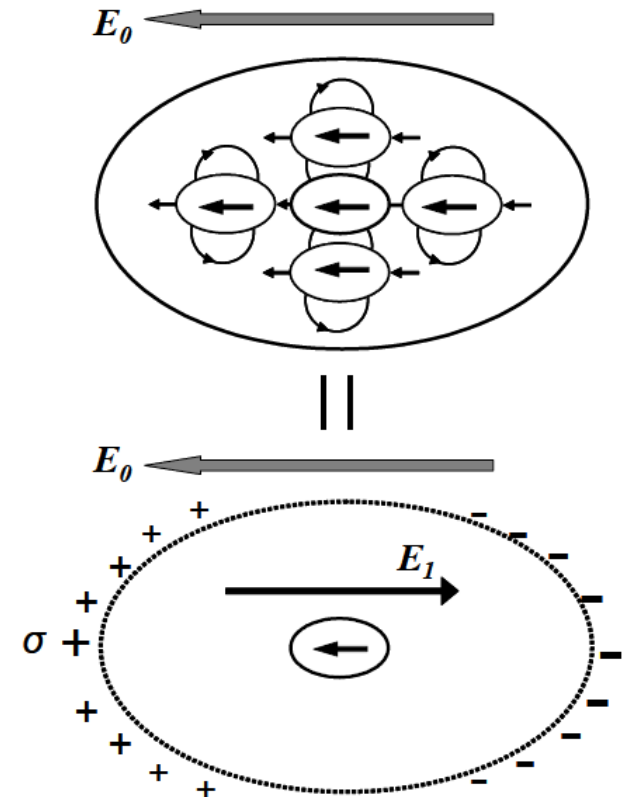
- ナノ粒子が光の電界 E_0 の中に置かれると、下図のような電気分極 P が生じます。このとき、表面には $\sigma = n \cdot P$ で表されるような表面電荷が生じます。ここに n は表面の法線方向の単位ベクトル、 P は誘起された双極子モーメントの密度です。
- この表面電荷は粒子形状と周りの媒体に依存し、ナノ粒子の光学応答に重要な役割をもちます。



ナノ粒子の内部電界—反電界の役割—

- 図に示すように、ナノ粒子内部の電界 E は、外部から加えた電界 E_0 に、すべての双極子からの電界の総和を足し合わせたものとなっています。
- 真空中において、この総和は表面電荷によって誘起された電界 E_1 に等しいことが証明されます。
- この電界 E_1 は外部電界 E_0 と逆の方向をもつので、反電界と呼ばれます。
- この結果、均一分極された媒体の内部電界は、次式で与えられます。

$$E = E_0 + E_1 \quad (34)$$



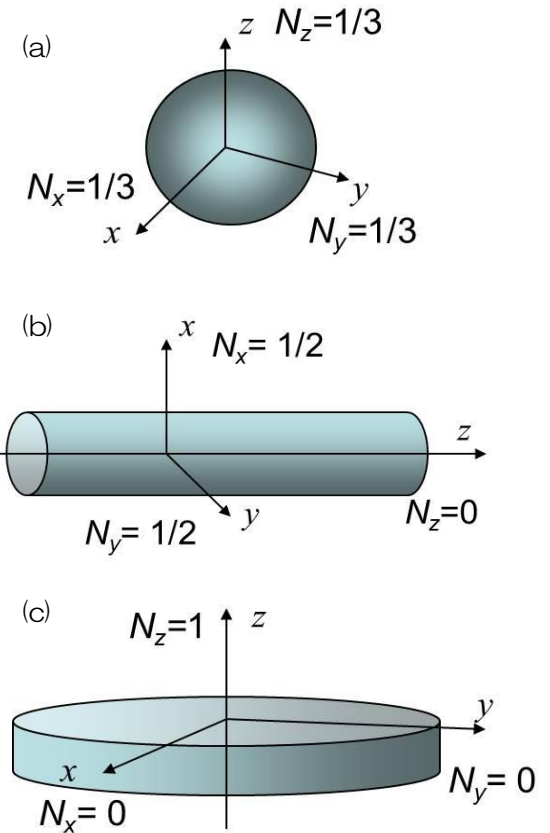
反電界係数は 粒子の形状に依存する

- 多くのナノ粒子は回転楕円体で近似できます。楕円体の主軸($i=x, y, z$)方向の反電界成分を E_{1i} は、

$$E_{1i} = N_{ii} P_i / \epsilon_0 \quad (35)$$

であたえられます。ここで、 P_i ($i=x, y, z$)は電気分極の楕円体の主軸方向の成分です。

- N_{ii} は反電界係数と呼ばれ、3軸方向の総和は定数になります。すなわち、 $N_x + N_y + N_z = 1$ (36)
- 典型的な形状、球、円柱、円盤の反電界係数は右図の通りです。



反電界を考慮した 分極と電界の関係

- 均一な媒質の分極 P と内部電界 E の間には誘電 χ を用いて

$$P = \chi \varepsilon_0 E \quad (38)$$

という関係があります。

- E を外部電界 E_0 を使って書くと、
$$E = E_0 + E_1 = E_0 - NP / \varepsilon_0 \quad (39)$$

- 両式から E を消去すると

$$P = \left\{ \chi \varepsilon_0 / (1 + \chi N) \right\} E_0 \quad (40)$$

- この式からわかるように、ナノ粒子は、電気感受率が等しくても形状が異なれば異なる分極をもちます。

球形粒子の分極は $(\varepsilon(\omega)+2)$ の逆数に比例する

- 電気感受率 $\chi(\omega)$ と比誘電率 $\varepsilon(\omega)$ のあいだには、 $\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - 1$ の関係があるので、式(40)は
$$P = (\varepsilon(\omega) - 1) \varepsilon_0 / (1 + N(\varepsilon(\omega) - 1)) \quad (41)$$
- 体積 V をもつナノ粒子の双極子モーメント p は、分極 P に V をかけることによって、次式になります。

$$p = (\varepsilon(\omega) - 1) \varepsilon_0 V / (1 + N(\varepsilon(\omega) - 1)) \quad (42)$$

- 粒径 a の球形ならば $N = 1/3$ 、 $V = 4\pi a^3/3$ を代入して
$$p = 4\pi a^3 \{ (\varepsilon(\omega) - 1) \varepsilon_0 / (\varepsilon(\omega) + 2) \} E_0 \quad (43)$$
となり、 $(\varepsilon(\omega) + 2)$ に反比例するのです。

ナノ粒子における 局在プラズモン

- 球形ナノ粒子の電気双極子モーメントは、入射光の角振動数 ω に対し、式(43)のように誘電分散式 $\epsilon(\omega)$ に依存します。
- 特に、 $\epsilon(\omega)$ が -2 という値をとるとき、共鳴的に大きな分極が誘起されます。
- この結果、粒子の周りの電界が増強されます。金属における電気分極の共鳴振動は、局在プラズモンと呼ばれています。この現象は、金・銀では、可視光付近に現れます。

局在プラズモン周波数は 形状と周りの媒質に依存

- Drudeモデルによると、反電界係数 N のナノ粒子の局在プラズモン周波数は、次式で表されます。

$$\omega = (N\omega_p)^{1/2} \quad (44)$$

- 従って、 N が小さくなると低い周波数でプラズモン共鳴が見られるのです。
- また、周りの媒質の誘電率が ϵ' という値をもてば

$$\omega = \omega_p / (1 + 2\epsilon')^{1/2} \quad (45)$$

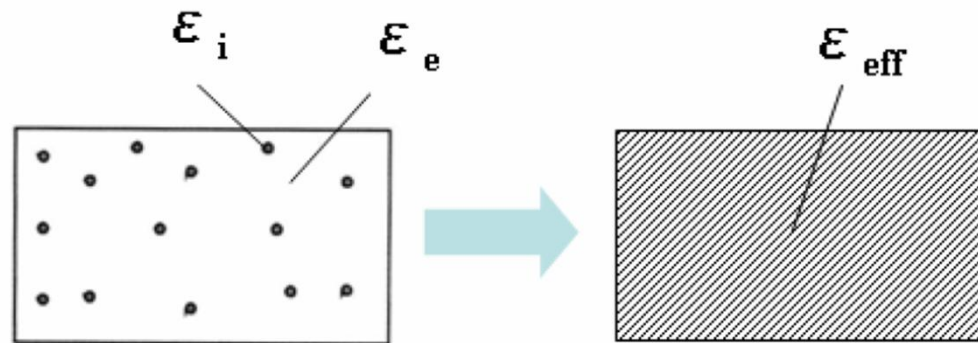
となることも導くことができます。

3.5 ナノ粒子分散系のプラズモン

- Gustav Mieは金属コロイドの色(光学応答)を Maxwell 方程式を厳密に解くことによって説明しました。この方法はMie散乱と呼ばれます。
- しかし、厳密解は球、回転体、無限長の円柱でしか求められていないので、一般には有効媒質近似(EMA)が用いられます。
- EMAとは、複合材料を、実効的な比誘電率をもった均質な媒体であると見なす近似理論です。
- 溶質が希薄なときは、Maxwell-Garnet(M-G)の規則、濃いときはBruggemanの規則が使われます。

古典的な混合理論

- 下図は複合材料の模式図です。比誘電率 ϵ_i をもち、体積充填率 f の溶質が、比誘電率 ϵ_e をもち、体積充填率 $1-f$ の溶媒に均一に分散しているとします。古典的な混合式の原理は、混合物の比誘電率 ϵ_{eff} を構成物質の誘電率から推測しようとすることです。ここでは、不均一性の寸法が入射光の波長よりはるかに小さいと仮定しています。



Maxwell-Garnetの式

- Maxwell-Garnetの式は

$$\left(\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} \right) = f_i \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} \right)$$

と書けます。 f_i は体積充填率です。

ε_{eff} は ε_e と ε_i の関数として

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_e \frac{\varepsilon_i(1 + 2f_i) - \varepsilon_e(2f_i - 2)}{\varepsilon_e(2 + f_i) + \varepsilon_i(1 - f_i)}$$

と表されます。

Bruggemanの式

- Bruggemanの式は

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$

ここに f_1 と f_2 は 媒質1および 2の体積充填率です。

4. おわりに

- Auナノ粒子を分散したガラスの表面プラズモンによる着色、金属磁性体における磁気光学効果のプラズモン・エンハンスメント、光アシスト磁気記録用近接場プラズモン・ヘッドなど、プラズモンは多くの応用に結びついています。詳細は、本研究会のこのあとの講演で紹介されるので、ここでは取り上げません。
- この講演が、プラズモンの実用を考える際の基礎的知見としてお役に立てれば幸いです。