プラズモンの基礎

Principles of Plasmons

佐藤勝昭(科学技術振興機構)

Katsuaki Sato (Japan Science and Technology Agency)

概要:本稿は、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。

1. はじめに

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。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、電子密度 n、 電荷 e、質量 m と真空の誘電率 ε_0 で決まる角振動数 $\omega_p=(ne/\varepsilon_0m)^{1/2}$ 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。

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あたかも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 60 ではなく、バンド間遷移を考慮した誘電率 60 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 t)があることです。

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 反電場が働き、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。電子の密度が高いほど復元力が強く働くので固有振動数も高くなります。この振動は量子化さ れており、ħa,というエネルギーをもつ素励起であると解釈されます¹。これがプラズモンなのです。

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 においては外部電界 E が 0 でも、電束密度 D が 0 ではないのですから、 $D=\epsilon_{e}E$ を考慮すると縦誘電率 $\epsilon_{e}=0$ 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。

以下では、プラズマ振動と光の結合について、古典的運動方程式と、古典的電磁気学の範囲で解説します。

2. 電子分極の古典電子論²

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とがあります。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。

2.1 自由電子の運動

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、自 由電子に対する運動方程式は、

(1)

 $m^* d^2 \boldsymbol{u}/dt^2 + (m^*/\tau) d\boldsymbol{u}/dt = qE$

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 が含まれ、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、 $D=\varepsilon_0\varepsilon_1E=\varepsilon_0E+P$ の式 を使うことにより、

$$\begin{split} & \varepsilon_{r} = 1 - Nq^{2} / \{m^{*} \varepsilon_{0} \omega^{2} (1 + i/\omega \tau)\} = 1 - \omega_{p}^{2} / \{\omega(\omega + i/\tau)\} \end{split} \tag{2} \\ & \varepsilon_{r} = \varepsilon_{r} + i \varepsilon_{r}^{*} \text{ clc}, \quad \omega_{p} = N^{1/2} q^{2} / m^{*} \varepsilon_{0} \text{ cleh at a for a structure of the structure of$$

 $\varepsilon_{\rm r}' = 1 - \omega_{\rm p}^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2)$

 $\varepsilon_{\rm r}'' = \omega_{\rm p}^2 / \omega \tau (\omega^2 + 1/\tau^2)$

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(この図は、 $\hbar a_p$ =2eV、 \hbar/τ =0.3eV として計算)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、-∞に向かって発散し、 虚数部は+∞に向かいます。図に示すように、誘電率の実数部は $\omega = (\omega_p^2 - 1/\tau^2)^{1/2}$ において0を横切ります。負 の誘電率をもつと、 $n = \varepsilon^{1/2}$ で表される屈折率の虚数部が大きくなり、光はほんのわずかしか内部に入り込めず、 強い反射が起きます。

(3)

図2はAgの比誘電率スペクトルの実験データです³。比誘電率の虚数 部(*ε*,")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(赤外域)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、2.2節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。

価電子帯の電子も自由電子と同様の集団運動をします。関与する電子の数が多いので価電子プラズモンの周波数は極紫外領域に現れます。たとえば、Geでは価電子プラズモンが16eV付近に見られます。EELS(電子エネルギー損失分光)のスペクトルには、16eV付近に損失のピークが現れます。

2.2 バンド間遷移の束縛電子モデル

この ε ,"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 を例に取ると、 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。

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ありわかりにくいので、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







トルの実験値



図 3. 束縛電子系による複素 比誘電率のスペクトル

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。運動方程式は、 電子の位置をu、有効質量を m^* 、緩和時間 τ_0 とすると、

 $m^* d^2 u/dt^2 + (m^*/\tau_0) du/dt + m^* \omega_0^2 u = qE$ (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振動数を表しています。ここでも、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、

 $\varepsilon_{\rm r} = 1 - \omega_{\rm h}^2 / (\omega^2 + i\omega / \tau_0 - \omega_0^2)$

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

 $\varepsilon_{\rm r} = 1 - \omega_{\rm b}^{2} (\omega^{2} - \omega_{0}^{2}) / \{ (\omega^{2} - \omega_{0}^{2})^{2} + (\omega/\tau_{0})^{2} \}$ (6)

 $\varepsilon_{\rm r}'' = \omega_{\rm b}^{2} (\omega/\tau) / \{ (\omega^{2} - \omega_{0}^{2})^{2} + (\omega/\tau_{0})^{2} \}$

と Lorentz の分散式で表されます。これを図示したのが図 2 ($\hbar\omega$ =1.5eV、 \hbar/ω =0.1eV として作図)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。

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 ($\hbar\omega_p=2eV$ 、 $\hbar/\tau=0.3eV$ 、 $\hbar\omega=1.5eV$ 、 $\hbar/\pi=0.1eV$ として作図)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

 $\omega_{\rm p}' = (\omega_{\rm p}^{2} / \varepsilon_{\infty} - 1/\tau^{2})^{1/2} \tag{7}$

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 *hω*_p=9.2eVですが、バンド間遷移による誘電率を考慮すると*hω*_p=3.84eV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。ここで、電磁気学に登場して もらいます。等方的で一様な媒質中では、

div **D**=0

が成立します。電束密度の時間・空間変化を

 $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{k}) = \varepsilon(\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{E}(\boldsymbol{\omega},\boldsymbol{k}) = \varepsilon(\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{E}_{0}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{\omega} t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})}$

とするとこの式は

 $i \varepsilon(\omega) \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$

(9)

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

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なので、反電界は-P/E0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

 $m^* \mathrm{d}^2 \boldsymbol{u} / \mathrm{d}t^2 + N q \boldsymbol{u} / \varepsilon_0 = q \boldsymbol{E}$ (10)

となり、これより、

 $(-m^*\omega^2 + Nq/\varepsilon_0)u_0 = qE_0 \tag{11}$

となります。 $E_0=0$ 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。

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 にはピークが見られます。

3. プラズモンと光波の結合

3.1 プラズモン・ポラリトン4

自由電子の運動方程式

 $md^2 \boldsymbol{u}/dt^2 = q\boldsymbol{E} \tag{12}$

において、 P=Nquを用いて Pに関する方程式にすると

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

となりますから、Pにe^{-iot}の時間変化を仮定すれば、

 $-\omega^2 \mathbf{P} - \omega_p^2 \varepsilon_0 E = 0$

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、E, Hに対して $e^{-i\alpha t + iK_z}$ の時間・空間変化を仮定すると

 $\operatorname{rot} \boldsymbol{H} = \partial \boldsymbol{D} / \partial t = -i \, \boldsymbol{\omega} (\varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}) \tag{14}$

 $\operatorname{rot} \boldsymbol{E} = -\partial \boldsymbol{B} / \partial t = i \omega \mu_0 \boldsymbol{H}$

両式から H を消去すると

$$-\omega^2 \mathbf{P} + (c^2 K^2 - \omega^2) \varepsilon_0 \mathbf{E} = 0 \tag{15}$$

(13)と(14)が P、Eの如何に関わらず成立する条件を求めると、

$$\begin{vmatrix} \omega^2 & \omega_p^2 \varepsilon_0 \\ \omega^2 & \left(\omega^2 - c^2 K^2 \right) \varepsilon_0 \end{vmatrix} = 0$$
 (16)

これより、

$$\omega_p^2 - (\omega^2 - c^2 K^2) = 0$$
(17)
$$\omega = \{\omega_p^2 + c^2 K^2\}^{1/2}$$
(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。ω<ω,に対しては、式(17)より c²K²<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→∞とすると、自由空間の光の 分散つまり

 $\omega = cK$

(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が、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。

3.2 表面波モードとの結合5

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。

2 つの媒体の界面に沿って進む電磁波とプラズモンの結合を考えましょう。このために、図6に示すように比誘電率ε1の媒質1から、比誘電率ε2 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、 $k_1 x^2 + k_1 z^2 = k_1^2 = k^2 \varepsilon_1$ (20)



 $k_{2x}^{2}+k_{2z}^{2}=k^{2}\epsilon_{2}$ (21) が成り立ちます。ここに k は真空での波数で、 $k=2\pi/\lambda=\omega/c$ です。



図 6 媒体 1 と媒体 2 の新 を通しての光の伝搬

界面に平行な成分 (大きさを k_{ll} と書く)の連続性から $k_1 x = k_{2x} = k_{ll}$ となります。これを用いると式(20)および(21) は、それぞれ、 $k_{ll}^{2} + k_{1z}^{2} = k^{2} \varepsilon_{1}$ 、および、 $k_{ll}^{\prime 2} + k_{2z}^{2} = k^{2} \varepsilon_{2}$ 、となります。2 式の差および和から、

 $k_{1z}^{2} - k_{2z}^{2} = k^{2}(\varepsilon_{1} - \varepsilon_{2})$ (22) $k_{1/2}^{\prime} = \{k^{2}(\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}) - (k_{1z}^{2} + k_{2z}^{2})\}/2$ (23)

が得られます。

それぞれの媒体中では divD=0 なので、

$k_{//}E_{1x}+k_{1z}E_{1z}=0$	(24)
$k_{ll}E_{2x}+k_{2z}E_{2z}=0$	(25)

が成立します。

界面に平行な電界の連続性、界面に垂直な電東密度の連続性を用いると、k1zとk2zの間には

 $\varepsilon_2 k_{1z} = \varepsilon_1 k_{2z}$

(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、

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

 $k_{2z}^{2} = k^{2} \varepsilon_{2}^{2} / (\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})$ (28)

が得られ、式(23)、(27)、(28)から、

 $k_{//}^{2} = k^{2} \varepsilon_{1} \varepsilon_{2} / (\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})$ ⁽²⁹⁾

が得られます。両媒体の比誘電率は実数であるとすると、表面に局在した光のモードが存在するには、両媒体中で k₁, と k₂, が虚数となり、界面で k₁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

 $\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0, \ \forall 2 , \ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0$ (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、*ω*<ω'_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

3.2 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、

 $\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1'' \tag{31}$

とします。ここに、₆₁、および₆₁、は実数です。また₆₂は、媒体2を誘電損失のない誘電体であるとして、実数

であるとします。このとき SPP の波数の成分 k_{ll} についても複素数 $k_{ll} = k_{ll}$, '+i k_{ll} " 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、 $|\varepsilon_l$ ' |) $|\varepsilon_l$ " |, k_{ll} ') k_{ll} "として、

 $k_{//} \approx k \{ \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 / (\varepsilon_1 \cdot + \varepsilon_2) \}^{1/2}$ (32) $k_{//} \approx k \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_1^{-1/2} \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2^{1/2} (\varepsilon_1 \cdot + \varepsilon_2)^{-1/2} / 2$ (33)

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

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 ϵ_1 '=1- ω_0^2/ω^2 ,媒体2が真空とすると ϵ_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 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 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 $\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 < 0$ 、 $\epsilon_1 \cdot + \epsilon_2 = 2 - \omega_p^2 / \omega^2 < 0$ が成立するので、SPP モードが存在して いますが、光の分散関係 $\omega = ck_{1/2}$ と交点をもちません。従って、真空中 (a) から光を照射しても SPP は励起されません。

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 *w*=*ck*//*n* とは交点をもちます。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/空気の構造を採り、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。SPP は媒質の屈折率に







図8 金属表面付近の電子の粗 密と電界ベクトル



図9表面プラズモンの励起方法

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。

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⁶、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。 本稿が、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。

¹ D. Pines: Elementary Excitations in Solids (Perseus Books Publishing, 1966)p.56

² 佐藤勝昭:金属の色の物理的起源;トライボロジスト 53 [05] (2008) 287-293.

³ Landolt-Börnstein, New Ser. III-15b (Springer, 1985) Chap. 4, p. 210.

⁴ 斎木敏治、戸田泰則:ナノスケールの光物性(オーム社、2004) p.15

⁵ L. Novotny and B. Hecht: *Principles of Nano-Optics*, (Cambridge, 2006) Chap.12, p.407.

⁶ 佐藤勝昭:光と磁気(改訂版)(朝倉書店、2001) p.139, 142.