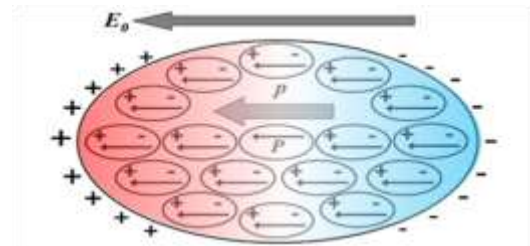


3.4 ナノ粒子のプラズモン¹

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。

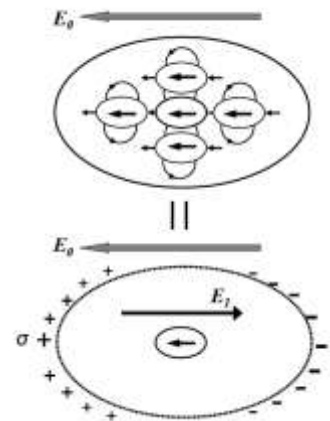
電界中のナノ粒子の分極

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、均一に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、

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (36)$$

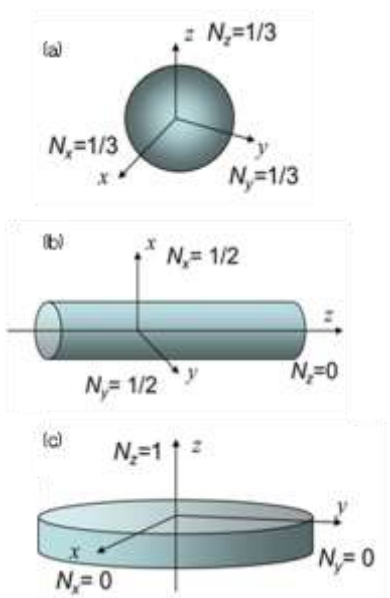
典型的な形状、球、円柱、円盤の反電界係数は右図の通りです。

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

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad (38)$$

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、



$$\mathbf{E}=\mathbf{E}_0+\mathbf{E}_1=\mathbf{E}_0-N\mathbf{P}/\epsilon_0 \quad (39)$$

両式から \mathbf{E} を消去すると

$$\mathbf{P}=\{\chi\epsilon_0/(1+\chi N)\} \mathbf{E}_0 \quad (40)$$

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 $(\epsilon(\omega)+2)$ の逆数に比例する

電気感受率 $\chi(\omega)$ と比誘電率 $\epsilon(\omega)$ のあいだには、 $\chi(\omega)=\epsilon(\omega)-1$ の関係があるので、式(40)は

$$\mathbf{P}=(\epsilon(\omega)-1) \epsilon_0/(1+N(\epsilon(\omega)-1)) \mathbf{E}_0 \quad (41)$$

体積 V をもつナノ粒子の双極子モーメント \mathbf{p} は、分極 \mathbf{P} に V をかけることによって、次式になります。

$$\mathbf{p}=(\epsilon(\omega)-1) \epsilon_0 V/(1+N(\epsilon(\omega)-1)) \mathbf{E}_0 \quad (42)$$

粒径 a の球形ならば $N=1/3$ 、 $V=4\pi a^3/3$ を代入して

$$\mathbf{p}=4\pi a^3 \{(\epsilon(\omega)-1) \epsilon_0/(\epsilon(\omega)+2)\} \mathbf{E}_0 \quad (43)$$

となり、 $(\epsilon(\omega)+2)$ 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

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

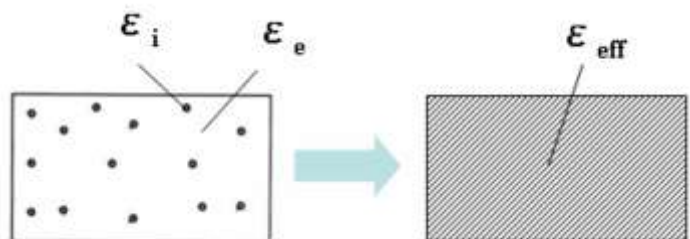
となることも導くことができます。

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(MG)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



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

$$\left(\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} \right) = f_i \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} \right) \quad (46)$$

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

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

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。

¹ 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)による