

「物性なんでも Q&A」第 7 回

表面プラズモン

佐藤勝昭 東京農工大学／科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 7 回として、表面プラズモンに関する質問をご紹介します。一部については、やりとりを省略しています。

分類	番号	質問内容	所属
金属・光物性	133	金属微粒子のプラズモン励起	大学生
光物性	367	ロッド形微粒子分散系のプラズモン共鳴	企業
光物性	420	プラズモンとエバネセント波	企業
光物性	421	プラズモン増強とエネルギー保存則	企業
光物性	443	Mie 散乱と表面プラズモン共鳴	企業(化学系卒)
光物性	960.	表面プラズモンとブリュースター条件	大学院修士学生

133. 金属微粒子のプラズモン励起

Date: Tue, 29 Oct 2002 01:59:46 +0900

Q: 初めまして、N 大の K と申します。

HPで「物性なんでも Q&A」コーナーを拝見しました。早速ですが教えてください。物性の勉強をしているのですが、「金属微粒子のプラズモン励起のメカニズム」についてなかなか理解することができません。わかりやすい説明をお願いしたいと思います。よろしくお願いします。

Date: Tue, 29 Oct 2002 12:34:45 +0900

A: K さん、佐藤勝昭です。

メールありがとうございました。バルク金属では、自由電子の集団運動のためにプラズマ振動がおきます。その固有角振動数はプラズマ角振動数とよばれます。プラズマ角振動数を ω_p とすると、

$$\omega_p = \sqrt{ne^2 / m^* \epsilon_0}$$

の関係が成り立ち、ダンピング項がなければ、 ω_p 以下では誘電率は負となり、光は全反射されます。

一方、金属薄膜が誘電率 ϵ_m の誘電体と接しているとき、界面に電荷の揺らぎ（正電荷の分布と負電荷の分布が波状に変化）が生じると、それによる表面プラズマ振動が存在しますが、この波は界面から離れるに従って指数関数的に減衰するエバネセント波です。表面プラズマ角振動数 ω_{sp} は、

$$\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_m}$$

で与えられます。同様に誘電率 ϵ_m の媒質中に分散した誘電率 $\epsilon(\omega)$ の金属微粒子でも表面プラズマが考えられます。微粒子が球状をしていると仮定しますと

$$\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2 = -\frac{l-1}{l} \epsilon_m$$

を満たす角振動数 ω のところで整数 l で指定される表面プラズマが生じます。 $l=1$ のモードはFröhlich modeと呼ばれます。 $l \rightarrow \infty$ では平面の表面プラズマになります*。

プラズモンというのは、プラズマ振動を第2量子化して得られる量子で、振動の振幅が大きいのはプラズモン量子が多数励起されたと解釈するのです。

以上、金属微粒子においては、金属自身のプラズマ周波数より低いとびとびの周波数でプラズマ振動が起きるのです。これを微粒子で表面プラズモンが励起されたといいます。微粒子の周りにはエバネセント場があるので、ここにもう一つの微小物体を近づけると、散乱され伝搬する光波に転換されます。この原理は金属微粒子を用いた近接場顕微鏡(SNOM)に用いられています。

*この文章は、大成誠之助「固体スペクトロスコープ」(裳華房 1994)の p31「表面プラズマ」の項を参照しました。

367. ロッド形微粒子分散系のプラズモン共鳴 ZnO の赤外吸収

Date: Wed, 16 Jun 2004 11:39:45 +0900

Q: 佐藤勝昭様

F社Nです。ホームページ拝見させていただいております。匿名希望です。
先生の非常に広い範囲での知識の深さ、豊富さにいつも感激しております。

私も、基本的に記録材料を開発しております。(主に色変化の機能重視)

本題ですが、材料の色に関して、吸収や反射率に関して金属粒子の粒子径が10nm程度の粒子の場合(たとえばAu)500nm付近に表面プラズモンの吸収があり、溶液の色は赤色に見えます。この粒子をロッドの形(アスペクト比)を変化させていくと吸収が長波に移行していくことが以下に計算で示されております。

(2つの吸収極大が出現する)

S. Link, M.A. El-Sayed: J. Phys. Chem. B, **103**, 8410 (1999)

O. Wilson, G.J. Wilson, P. Mulvaney: Adv. Mater. **14**, 1000 (2002)

そこで質問なのですが、

- 1) 分極の縦モード及び横モード(2つの吸収極大)というのはどういうことでしょうか? イメージがわかりません。(粒子表面はつながっているので表面プラズモンに縦、横が生じる理由が良くわかりません。)
- 2) 計算では出ていますが、実際このような波長シフトは起こるのでしょうか?

ご多忙のところ申し訳ありませんが、よろしくお願い致します。

Date: Wed, 16 Jun 2004 14:21:17 +0900

A: N様、佐藤勝昭です。

微粒子分散系の光学的性質の研究は古く、Maxell-Garnetの式にさかのぼります。金を分散したガラスにおいて、金の誘電率スペクトルとそのサイズ、媒体の誘電率があれば、実効的な誘電率スペクトルで、赤色の起源がわかります。(金の500nm付近の誘電率の変化はプラズモンによりますが、そのような説明がある前からわかっている現象です。)

1) ご紹介のO. Wilson, G.J. Wilson, P. Mulvaney: Adv. Mater. **14**, 1000 (2002)によれば、Gansが1911年、1915年に金属の楕円体の強い光学異方性を計算したとあります。ここでも誘電率の異方性があれば、楕円体の対称軸方向の偏光と、直角方向の偏光に応答性のちがいが生じることを述べているようです。おそらくアスペクト比と誘電率の異方性の関係が報告されているのではないかと存じます。このことは、私は初めて知ったのですが、この誘電率の異方性によってプラズモンのピークの分裂が説明出来るのではないかと存じます。

金属のプラズマ周波数を ω_p とすると、表面プラズマ角振動数 ω_{sp} は、

$$\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_m}$$

で与えられます。よく知られたようにバルクのプラズマ周波数 ω_p は

$$\omega_p = \sqrt{ne^2 / m^* \epsilon_0}$$

で与えられますが、実際に誘電率がゼロを横切る角振動数 ω'_p (これはハイブリッドプラズマと呼ばれる)は高い角振動数における誘電率を ϵ_∞ として $\epsilon_\infty - \omega_p^2 / \omega'^2_p = 0$ より、

$$\omega'_p = \sqrt{Ne^2 / m^* \epsilon_\infty \epsilon_0}$$

となり、 ϵ_∞ に関係します。

楕円体では長軸方向と短軸方向では誘電率 ϵ_∞ が異なるので、楕円の長軸方向の偏光に対するハイブリッドプラズマと短軸方向のハイブリッドプラズマでは周波数が異なってくるでしょう。

このことを縦の分極と横の分極と表現したのではないかと存じます。

2) O. Wilson, G.J. Wilson, P. Mulvaney: Adv. Mater. **14**, 1000 (2002)によれば、実際に引き延ばすことによって劇的な色の変化が見られたとありますから、実験的に確認されているのではないのでしょうか。

Date: Wed, 16 Jun 2004 16:18:36 +0900

AA: 佐藤勝昭様

早速のご回答ありがとうございます。本当に早くて、明確で恐れ入ります。

先生の説明、理解できました。今回は棒状粒子のことでしたが、さまざまな粒子形状に対しても応用していこうかと思
います。(分裂が3つの素材とかです。)

また、よろしくお願い致します。

420. プラズモンとエバネセント波

Date: Mon, 6 Sep 2004 23:50:11 +0900

Q: 佐藤勝昭様

私、「R 社」の「Y」と申します。先生の HP で学生時代に解決・理解できなかった様々な疑問が解決されています。ありがとうございます。

近接場光学や表面プラズモンポラリトンに興味があり、何か面白いことが出来るのではないかと思います教科書など読んでいるのですが、そのなかでどうしてもわからないことがありますので、ご教示いただけませんか。

まず、プラズモンの電場増強効果についての質問です。

「表面プラズモン共鳴により、電場が増強される。」と、どの本や文献にもありますが、入射光の電場が増強されるとはどのような原理に基づくのでしょうか。素人目にはエネルギー保存則に反してしまうのではと思ってしまうのですが。また、表面プラズモンポラリトンの共鳴条件に関して、分散関係を示す曲線がたびたび出てきますが、波数と振動数の関係とは、分散関係とはわかりやすくいうと何を意味しているのでしょうか。

最後に先生の HP のなかで、「エバネセント波の電界は空間的には振動しない波」とあります。

空間的に振動しないが時間的には振動するとはどのようなことなのでしょうか。伝搬しないということなのかと考えましたが、プラズモンは伝搬するものと解釈しております。エバネセント波とプラズモンでは違うと言うことなのでしょうか。

もしかしたら非常にレベルの低い質問なのかもしれませんが、よろしくお願いたします。

Date: Tue, 7 Sep 2004 13:08:14 +0900

A: R 社 Y 様、佐藤勝昭です。

わたしの HP をご愛用頂きありがとうございます。

ご質問にお答えします。

物質に入射した光は、もはや純粋な光ではなく、物質の中の電気分極と相互作用しながら伝搬することはよくご存じですね。従って、物質の中で励起を(virtual に)ともなったり、物質中の励起からエネルギーをもらったりするのです。決してエネルギー保存則に反することはありません。

純粋の光の波では波数とエネルギーは比例関係にあってその係数が光速です。一方、物質中の素励起は進行する波と後退する波の干渉のため、エネルギーは波数に対して非線形の関係になります。また、Optical Phonon のようにエネルギーが波数にほとんど依存しない場合もあります。

ポラリトンは光の波と物質中の励起の波が混成した状態なので、両者の分散曲線が互いに反発して複雑な形状になっています。波数が固有状態のラベルに対応し、その固有エネルギーが分散曲線から与えられます。これの物理的な意味をやさしく説明するのは大変むずかしいです。

プラズモンは、物質中にできた電荷の疎密の波で、これは伝搬する波です。一方、エバネセント波は、光の場です。全反射する系では、普通の意味での透過光はありませんが、それでも境界を越えてしみ出している電界があります。この波の電界は境界面から先は単に電界振幅が減衰するだけで、波としては伝わらないのです。

式で書くと、通常の伝搬光の電界は $\exp(-\omega \kappa z/c)\sin(\omega t - \omega nz/c)$ のように表せますが、エバネセント光の電界は $\exp(-\omega \kappa z/c)\sin(\omega t)$ となると考えてよいでしょう。

Date: Tue, 7 Sep 2004 18:50:20 +0900

AA: 佐藤勝昭様

R 社の Y です。

早速のご教示、ありがとうございました。先生の丁寧なご回答により疑問の大部分が解決しました。先生のご回答から疑問解決の糸口を得ましたので、残りの部分はなんとか自分で勉強してみます。

421. プラズモン増強とエネルギー保存則

Date: Tue, 07 Sep 2004 15:51:45 +0900

Q: 東京農工大学教授 佐藤勝昭様

はじめまして、私、M 社の O と申します。いつも楽しくホームページを拝見しております。

当方、半導体の光デバイスを研究・開発していきまして、プラズモンにも興味をもって調査しております。

今回、「プラズモンの電場増強」について質問させて頂きたく、メールを致しました。

プラズモンの電場増強については、9/6 の R 社の Y さんのご質問に先生がお答えされていましたが、私も Y さんと同

様の「エネルギー保存則」の問題が気になります。

電場増強については、以下のように理解しています。(正しいでしょうか)

1. 表面プラズモン (surface plasmon polariton) の場合: 界面と平行方向には伝搬しているが、界面と垂直方向に関しては局在しているので、局在している分だけ、エネルギー密度が増加し、電場も増強する。
2. 局在プラズモン (localized plasmon) の場合: 3次元全方向に局在しているのでエネルギー密度が増加し、しかも共鳴効果によりプラズモン状態の寿命分だけさらにエネルギー密度が増加する。

上記の理解が正しいかもお教え頂きたいところですが、本当に伺いたいのは、この先です。

「プラズモンにより電場増強の結果、

周囲の分子からのラマン光(などの非測定物からの光信号)が増加する」と言われていますが、この場合にエネルギー保存則はどのように満たされているのでしょうかというのが恐らく Y さんの質問で、私も少し不安になる部分です。

つまり、増加する被測定物からの発光のエネルギーはどこから調達されるのか、ということが疑問です。非線形現象の場合、電場増強により発生効率が向上することは理解できますが、線形現象の場合は、理由がよく分かりません。

私の理解は、

- ・電場が増強されない場合には発光に寄与していない入射光のエネルギーが電場増強により被測定物の発光効率が向上するため、発光のエネルギーになる。
- ・発光効率が向上する機構は、プラズモンによって電界の方向が非測定物の発光過程が速くなる向きに変わるため、というものです。

上記の私の理解が正しいかどうかは別にして、

「プラズモンの電場増強とエネルギー保存則」の問題に関して、お答え頂けないでしょうか。

お忙しいところ申し訳ありませんが、ご教授頂ければ幸いです。

Date: Tue, 7 Sep 2004 17:43:40 +0900

A: O 様、佐藤勝昭です。

ご質問の1つ1つについてお答えするだけの知識を持っていないので、米国NEC研究所のグループのホームページに出ているプラズモンエンハンスメントの物理的説明をご紹介します。それによりますと、

「表面プラズモンは、プラズモンのうち、電荷が金属表面にコンファインされた特別の場合で、電荷の疎密が表面に生じ、電界は金属表面内で最も強くなっていますが、そのままでは光を輻射しません。しかし、局所的な平面性が乱されると、プラズモンは光を輻射します。金属の表面に小さな欠陥による表面プラズモン媒介の発光が観測されており、プラズモンフラッシュライト(懐中電灯)と呼ばれています。これは、普通なら非輻射の表面電荷密度の集団振動が起きている領域で光子輻射の局在化が起きたことを表しています。従って、表面プラズモン輻射を利用出来るような(人工的な)構造を設計することができます。表面プラズモンを使うと、輻射過程をエンハンスすることが可能で、発光の波長より小さな寸法の明るい点光源を作ることができます。このエンハンス効果は高効率の光集光器としても使うことができます。これらのいわゆるナノスコピック発光素子(あるいは集光器)は、ナノスケールのアセンブリに集積すると有用です。」と書かれています。

要するに、金属板に波長より小さな穴をあけ通常の光を照射すると、光は金属板全体に当たっていて表面プラズモンが励起され、穴のあるところで振幅が高くなって、穴の面積に相当する入射光の電界より大きな電界が穴の部分から輻射されるということで、「集光器」に過ぎないのです。避雷針の針の部分に電界が集中し、針のない場合に比べて電界がエンハンスされていますが、これがエネルギー保存則を破らないのと同じことです。ラマン光の場合は、非線形プロセスなので何乗かで効いてくるので大きな効果が出ていると解釈出来るでしょう。

Date: Wed, 08 Sep 2004 09:49:06 +0900

AA: 東京農工大学教授 佐藤様

お世話になっております。M 社の O です。当方の質問へのご回答、ありがとうございます。線形な発光過程の場合も発光が増強されるという話を聞いたことがあるのでご回答には納得できない部分もありますが、ご専門ではない領域に関しても丁寧なご指導を下さり、うれしく存じます。

今後も「物性なんでもQ&A」を楽しく拝見し勉強させていただきます。

443. Mie 散乱と表面プラズモン共鳴

Date: Sat, 16 Oct 2004 00:46:16 +0900

佐藤 勝昭先生

いつも楽しくHPを拝見しております。以前、間接遷移について質問致しました化学系卒のO(匿名でお願い致します)です。徐々に固体物理の面白さに引き寄せられています。

Drude モデルやハイブリッドプラズマに関する質問をたびたび見かけますが、今回は Mie 散乱を勉強していて疑問に思ったことを二つ質問させていただきます。

(1) 球形の金や銀コロイドの局在表面プラズモンポラリトンの共鳴周波数について、バルクのプラズマ振動数の $\sqrt{3}$ 倍と表す式をよく見かけます。これはサイズの関数ではありません。また、(粒径が光の波長より十分小さい領域で)共鳴周波数をサイズの関数として表した式も見かけたことはありません(もしありましたら、不勉強をお許し下さい。今回お聞きしたいところはまさにこの点です)。

一方、Mie による厳密解を用いて、球形の金や銀コロイドのスペクトルを書かせると共鳴周波数は、(粒径が光の波長より十分小さい領域であっても)サイズの減少とともに高エネルギーシフトすることが分かります。

Mie 散乱の式では、双極子、四極子、六極子...の項は付加的に足しあわされるだけです。多極子の足し合わせでみかけ上シフトすることはイメージできても、双極子の項だけでもシフトすることがよく理解できません。

ちなみに、金・銀の誘電関数はバルクの実験結果(文献値)を用い、電子の表面散乱等による誘電関数のサイズ効果を取り込まなくても、Mie による厳密解で書いたスペクトルはシフトしました。

その物理的意味合いはどのように解釈すればよいのでしょうか？

(2) 平面の表面プラズモンポラリトンの分散関係(ω - k 曲線)は頻繁に見かけますが、球形コロイドに関する局在表面プラズモンポラリトンの分散関係(ω - k 曲線)は見たことがありません。なにか理由があるのでしょうか？ 幾何学的形状の違いで境界条件が変わってくるため、分散関係に違いがでることまではなんとなく推測できましたが、(まだ境界条件の取り扱いに不馴れで)実際に分散関係を導き出すまでに至りませんでした。

まだまだ不勉強なことは重々承知しておりますが、Mie の厳密解の導出等、難解であり十分解釈が及びません。御質問させていただき、勉強の助けさせていただきませんか？

Date: Sun, 17 Oct 2004 10:26:27 +0900

O 様、佐藤勝昭です。

メールありがとうございました。

(1) Mie 散乱についてのご質問ですが、残念ながら私は Mie 散乱の問題を自分で解いたことがありません。Mie 散乱は微小球による電磁波の散乱問題を、Maxwell 方程式を用いて計算するだけのことで、入射光は平面波、散乱は球面波なので、数学的には平面波を球面波で展開するプロセスが入り収束の問題がでできます。また、2重虹の問題に見られるように多重反射が関係し、非常に複雑です。最近は、さまざまな計算プログラムが開発されていますが、その結果の物理的解釈はそれほど単純ではないようです。

もっと単純な多層膜における多重反射干渉の問題であっても、実際にやってみるとプラズモンのピーク付近のスペクトル形状は層厚によって大きく変化します。これは実数部と虚数部が複雑に絡み合うためと考えられますが、形状の変化によってピーク位置はシフトします。このことを物理的解釈してみてもあまり意味がないと思うのですが・・・。

(2) 球表面におけるプラズモンの分散関係が示されていないのは、直交座標系を使えないので、数式が面倒になるためだけの理由ではないでしょうか。球面になっても物理的な本質は変わらないと思うのですが・・・。

Date: Mon, 18 Oct 2004 11:05:57 +0900

佐藤勝昭 先生

ご返信ありがとうございます。Mie 散乱で得られる結果の物理的解釈はそれほど単純ではないということですね。

誘電率 ϵ_m の媒質中に分散した誘電率 $\epsilon(\omega)$ をもつ金属の球形微粒子を考えた場合、(波長に対して半径が十分小さいとき)いくつか表面プラズマ振動数を表す式があります。

$$\cdot \epsilon(\omega) = -\{(l-1)/l\}\epsilon_m \text{ をみたす } \omega \text{ で表面プラズマモードがみられる。}$$

$$\cdot \omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\epsilon_m}} \omega_{sp}$$

これらはいずれもサイズの関数ではありません。

しかし、(波長に対して半径が十分小さくても)実測値では共鳴周波数はサイズ依存性を示しますし、Mie の厳密解によるスペクトルでもサイズ依存性を示します。

お聞きしたかったのは、 $\epsilon(\omega) = -\{(l-1)/l\}\epsilon_m$ などの式や Drude の式では表面プラズモンの共鳴周波数はサイズの関数ではないにも関わらず、Mie の厳密解ではサイズの関数となっているのは、両者にどのような違いがあるからなのでしょう？

Date: Mon, 18 Oct 2004 14:55:55 +0900

O 様、佐藤勝昭です。

Drude の式はあくまで電子論的に内部の電子運動がどのような分極を引き起こし、誘電関数に反映するかということの意味しているだけです。

一方、Mie 散乱は、このような誘電関数をもつ球状の物質があるとき、そこに到達した電磁波がどのような散乱を受けるかということであらわしています。

散乱のスペクトルに現れるときには、もとの誘電関数がゼロを横切る位置(プラズマ周波数)でピークになるとは限らないということではないでしょうか

960. 表面プラズモンとブリュースター条件

Date: 2007/05/22

はじめまして。私、C 大学の修士 1 年の M と申します。

表面プラズモンについての質問です。つい先日から表面プラズモンを勉強し始め、正しい理解かわかりませんが、クレッチマン配置で金属薄膜にプリズムを通し励起光を P 偏光で入射し、界面に生じたエバネッセント波により表面プラズモンが励起されたとき、励起光の反射率は最小になると理解したんですが、この時の励起光の入射角はブリュースター角と一致するのでしょうか？

基本的なことでしたら申し訳ありません。Web 公開は匿名でお願いします。

Date: 2007/05/26 0:57

A: M 君、佐藤勝昭です。

返事が遅くなってごめんなさい。確かに、全反射している系でエバネッセント光と表面プラズモンとの結合が起きると反射率が減少します。しかしこの現象は、ブリュースター条件とは関係がありません。斜め反射におけるブリュースター角は全反射でない通常反射条件において、p 偏光の反射率が最小になる現象です。

Date: 2007/05/28 14:32

AA: C 大学修士 1 年の M です。回答ありがとうございました。P 偏光の反射率が 0 なので、ブリュースターとごちゃごちゃになっていました。量子力学、電磁気学などを学びなおしていきたいと思います。今後も先生の HP を参考にさせていただきます。

佐藤勝昭:「半導体物性なんでも Q&A -対話から生まれた半導体教本-」 (講談社サイエンティフィック; A5 判 224 頁) 出版について

筆者が運営しているホームページ「物性なんでも物性 Q&A」に寄せられた多くのご質問と、それに対する回答のうち、半導体に関するものを収録・編集し講談社サイエンティフィック社から「半導体物性なんでも Q&A -対話から生まれた半導体教本-」として出版します。

紙面の都合上、一部編集して掲載いたします。また、ページ数の都合上、やむを得ず掲載できない場合がございます。個人情報につきましては、ホームページ同様、S 大学 Y さん、S 社 Y さんと匿名性の保持に努める所存です。ご質問をいただいた際のメールアドレスへのご連絡に努めましたが、不通状態の件数が多々見られ、やむを得ずホームページにてご連絡申し上げております。

URL=http://home.sato-gallery.com/handoutai_nandemo_onegai.html

をご覧頂き、掲載に不都合およびご異論がございます方々は、2009 年 9 月 30 日までに佐藤にご連絡をいただきたいと存じます。ご連絡をいただけなかった場合は、掲載の件をご了承いただいたものと解釈させていただき、作業を進めさせていただきます。

連絡先: 独立行政法人 科学技術振興機構(JST) イノベーション推進本部

〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル

(2009 年 7 月 27 日受理)