

## 近接場光学の物理：微視的・非局所応答の視点から

張紀久夫・牛田 淳

## 1. なぜ「微視的・非局所応答」か

今回の特集「走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM)」に解説記事のひとつを書くようにお誘いをいただいたこの機会に、近接場光学の何が面白いのかまたは何が新しい様相かを、基礎物理としての観点から考えてみたい。

顕微鏡という名前がつくからには、当然「微小な物質を見る」ことが主題になるが、基礎物理としてつきつめていくと「物質の何を見るのか」また「見るとはどんな物理量をどうやって測定することか」が問題になるであろう。

巨視的な物質の光学応答では、物質を特徴づける量は誘電関数または感受率である。これらは物質ごとに（振動数依存性を含む）決まった値をもっているが、通常それ自身は試料のサイズや形に関する情報を含まないような物質定数である。サイズや形は問題を解く際の境界条件を設定する位置（物質の表面・界面）として別に与える。これがわれわれになじみの電磁気学的手法で、今日では十分確立された標準的なものと受け止められている。しかし表面・界面という概念は原子のスケールでは意味がないので、物質を小さくしていくときこの手法がどこまで正しいかは改めて考えてみる必要がある。

まず、感受率が物質のサイズや形によらないというのは本当であろうか。それには第一原理に立ち返って感受率を量子力学的に計算することを考えてみればよい。ある与えられた電磁場の中で誘起される分極を計算したとき、その表式で電場振幅にかかる比例係数が感受率である。分極の期待値を計算するには物質の固有値・固有

状態が必要で、それは当然物質に対する境界条件、すなわちサイズや形に依存して決まっている。したがって感受率はそれ自身サイズや形によるというのが正しい答えである。

だから従来の巨視的応答理論は誤り、というのは早計である。両者をつなぐ鍵は「巨視的」というところにある。物質が巨視的であるとその量子状態はほとんど連続準位を形成しており、個々の量子状態は境界条件に依存して決まっても、あらゆる準位の寄与の総和としては、誘起分極は境界条件に敏感には依存しないということが起こり得る。これに輪をかけるような事情は、巨視的応答で考えている電磁場は微視的理論で考えるような各点ごとの場ではなく、原子よりは十分大きく光の波長よりは十分小さい空間領域で平均した場の値だということである。この2つの事情によりサイズ・形によらない感受率というものがあったてもよいと考えられるわけである。

このような巨視的感受率をもつ物質系による応答は次のように計算される。物質に光を照射すると感受率に応じて分極が誘起される。誘起された（振動）分極はマクスウェル方程式に従って新たな電磁場（光）の源になる。このように電磁場は分極を、分極は電磁場を作るので、結局両者のつじつまが合うような大きさや位相の関係をもった分極と電磁場が生じる。これを実際に計算するには、感受率が一定の値をもつ空間領域ごとに巨視的な電磁場に対するマクスウェル方程式（2階の微分方程式）を解き、入射光の条件を定めて、異なる領域の解をマクスウェルの境界条件で関係づける。これにより応答電磁場が一意的に定められる。このような方法が線形・非線形の光学応答について今日まで広く用いられさまざま

な成果を挙げた。

巨視的応答理論が過去において大きな成功を収めたからといって、それがいつでも正しいわけではない。微視的電磁場が問題にされなかったのは物理的に意味がないからではなく、それを測定にかけるといふ関心と実験方法が存在しなかったからにすぎない。物質はすべて巨視系という暗黙の了解があった時代には、微視的な応答理論そのものの存在価値が疑われたこともあった<sup>1)</sup>。メゾスコピック系の物理が隆盛になって以来、微小な物質系には単に小さいというだけでなく、微視系に特有な効果、過程、応答のあることがわかってきた。それを観測し利用するには当然新しい道具がいる。いま問題にしている SNOM はまさにそのような装置のひとつである。

上述の議論から見えてくることは、「微視的電磁場を正面から扱うような物質の光学応答に基礎物理として重要かつ未開拓の分野があり、SNOM はその重要な研究手段のひとつである」ということである。電磁場と誘起分極は互いに影響を与え合うものであるから、片方だけを微視的に扱うことはできない。したがって物質の分極（または感受率）も微視的空間変化を記述するものでなくてはならない。すなわち、量子力学的に計算される感受率を（巨視的の平均化をせずに）そのまま考慮する必要がある。ここに従来の巨視的応答理論で考慮されなかった新しい要素がある。

このような微視的感受率はそれ自身がサイズ・形に対する依存性を持ち、それによる誘起分極も微視的な空間変化を含む物理量である。たとえば、線形応答に対する誘起分極  $P$  と電場  $E$  の関係は、

$$P(r, \omega) = \int dr' \chi(r, r', \omega) E(r', \omega) \quad (1)$$

という形になる ( $\omega$  は振動数)。すなわち、ある点での分極はいろいろな場所に印加された電場からの寄与を加え合わせた「非局所的な」応答として与えられる。実際、量子力学によって計算される感受率は電場を印加した点  $r'$  と分極を観測する点  $r$  に別々に依存する関数で、物質のサイズや形にあらわに依存する。巨視的感受率が  $\delta(r-r')$  に比例する局所的なものであるのに対して、微視的感受率は非局所的である。共鳴応答のときには特定の励起状態だけが強く寄与するので、非局所性が顕著になる（非共鳴のときは多くの励起状態の寄与が似たような重みで足し合わされ、顕著な  $(r, r')$  依存性が消えてしまう）。その意味で、われわれの興味的是共鳴条件下の微視的・非局所応答にあるといえる。

このような感受率で記述される物質系の光学応答を求

めるとき「初期条件を与えて、誘起分極と電磁場をつじつまが合うように決める」という点では巨視的・局所応答と同様であるが、具体的なプロセスとしては一見非常に異なる。詳細は原論文<sup>2)</sup>や他の解説<sup>3)</sup>に譲るが、最終的には電流密度（の空間変動に関する展開係数）を決めるための連立代数方程式を導く。その次数は問題とする光学過程の（線形・非線形の）次数と同じで、線形応答ならば線形連立方程式となる。これを行列形で  $SX = F_0$  ( $X$  が未知数ベクトル) と書けば、その係数行列 ( $S$ ) には、各振動電流成分の共鳴エネルギー（物質系の励起エネルギー）のほかに、各電流密度が光を介して互いに（遅延）相互作用する「輻射補正のエネルギー」が含まれている。入射光の情報は非斉次項 ( $F_0$ ) にのみ含まれている。 $X = S^{-1}F_0$  で、 $S^{-1}$  は  $\det|S|^{-1}$  に比例するから、応答 ( $X$ ) の信号強度は周波数の関数として「輻射補正を含むような物質励起のエネルギー」を極にもつことになる。すなわち、応答における共鳴は「物質と輻射場の結合系」の固有モード（外場がなくても存在する自律モード：self-sustaining mode）のエネルギーで起こり、一般に輻射寿命幅と輻射シフトを含む。

自律モードが表す実体は考えている系に応じてさまざま、結晶の「ポラリトン」や「多重散乱を考慮した X 線の結晶内固有モード」、表面・界面のポラリトン、さまざまな「共振器モード」、微小球の「whispering gallery modes」などのほか、輻射寿命をもつ原子の励起エネルギーなどもみな自律モードとして統一的に捉えることができる。

## 2. 共鳴 SNOM の特徴

光のエネルギーが物質系の共鳴エネルギーに近いときは、いくつかの特徴的な様相が現れる。そのひとつは「配置共鳴 (configuration resonance) 効果」で、もうひとつは「電気双極子選択則の破れ」であるが、その現れ方は共鳴の幅に非常に敏感で、共鳴の幅が狭いとこれらの効果は非常に極端な形で現れることになる。共鳴準位のエネルギー幅には一般に輻射寿命と（フォノンなどの相互作用による）非輻射寿命の寄与があるが、微小な物質系がそれ自身でひとつの量子系と見なせる場合は、後者のうち不均一幅はない。最近測定されるようになったナノスケールの微粒子系では 100  $\mu\text{eV}$  の程度の非常に狭い幅をもった発光線が見いだされているが<sup>4,5)</sup>、そのような系では輻射寿命のほうが非輻射寿命より短くなっている可能性がある。

以下に紹介する 2 つのモデル計算では、反射モード

SNOMを想定している。すなわち入射光はプローブ端から試料を照射し、信号光もプローブ端を通して（光ファイバー中に）取り込まれるという、「光ファイバー中を進む光の内部反射」を測定することに対応する。試料はいくつかの同一半導体球の集合、プローブ端は1個の半導体球からなるとする。各球は3重縮退した1つの共鳴準位をもち、それらの励起にともなう誘起分極は各球の間で双極子双極子相互作用をし、全体に広がった固有状態を形成する。これらの固有状態は異なる共鳴準位を作り、それぞれは各球の分極をさまざまな振幅と位相で組み合わせた固有の分極パターンをもっている。反射モードに対応して、入射光はプローブ球のみを照らすとし、すべての球の間の相互作用の結果生じる誘起分極のうち、プローブ上の分極成分が遠方に作る電磁場強度を信号強度とする。各球は共鳴分極のほか下地の局所分極をもつが、それについては完全系展開のうち一番空間変化の緩やかな成分1つで代表させる<sup>9)</sup>。またプローブ端にも共鳴準位があることを想定して、プローブ端を試料と同様な半導体球として扱う。ただし、以下に述べる配置共鳴をあまり強く起こさないように、プローブ球の共鳴準位は試料球の共鳴準位から（双極子相互作用の大きさの100倍ほど）はずしておく。数値計算に使われたパラメータの値については原論文<sup>9)</sup>を参照されたい。

## 2.1 配置共鳴効果

プローブを走査して信号のマッピングをするとき、用いる光の振動数は一定にしておくとする。試料とプローブは非常に近いところにあるので、両者の誘起分極の間の相互作用により、物質系全体の共鳴エネルギーがプローブの位置に依存して変化する。したがって、プローブ位置によって共鳴の強さに顕著な変化が生じ、プローブ上に発生する誘起分極の強さが大きく変化する（もっと正確に言えば、応答場の共鳴は「試料+プローブ端+電磁場」系の自律モードのエネルギーで起こるが、プローブを走査するときこの自律モードのエネルギーが変化するため、入射光のエネルギーとの共鳴の度合いが変化する）。誘起分極の強さはSNOMの信号強度に比例するから、（プローブの位置の関数としての）信号の像は共鳴の強さを直接反映したものになる。このようなプローブと試料の配置に依存する共鳴は「配置共鳴」と呼ばれ、共鳴準位のエネルギー幅が狭いときには、位置の関数としても非常に鋭い構造になり得るので、分解能を向上させる重要な因子であると主張されている<sup>7)</sup>。これに相当すると解釈される鋭いSNOM像がマイクロな突起をもつ金の表面で見いだされている<sup>8)</sup>。

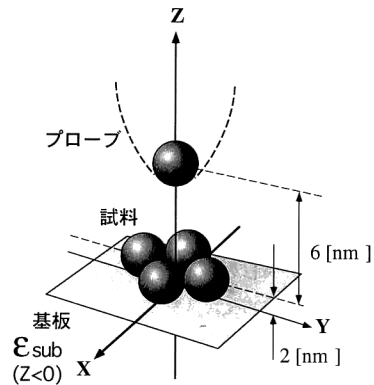


図1 計算に用いたモデル。基板上的試料（4つの球）とプローブ球。

配置共鳴に関する計算例を示そう<sup>9)</sup>。モデルとしては誘電体基板の上に4個の半径1.5 nmの半導体（CuCl）球を図1のように面状に並べたものを試料とし、その上の高さ一定の平面上をプローブ球で走査する。試料の共鳴準位のうち図2の分極パターンで示した2つをとり、それぞれの共鳴の近傍で固定した入射光エネルギーを用いてプローブを  $x-y$  面内 ( $z=6$  nm) で走査したときの信号の強度分布が3次的に表示してある。図2(b)の信号強度分布がおおよそ試料のサイズを反映しているのに対して、図2(a)のモードは電気双極子能率をもたず、輻射寿命幅が狭いため著しい配置共鳴を示している。図中の鋭い構造はすべて、共鳴エネルギーの激しい変化に起因する。

このように配置共鳴は確かに試料とプローブが一定の位置関係になるところで鋭い構造をもった信号像を与える。しかし試料の像としては非常に歪んだものになるという、両刃の剣とでもいうべき効果である。したがって、単なる分解能向上というより、その特長を生かした適切な利用法を考える必要がある。そのひとつの例としては、ある程度様子のわかっている試料に適当な共鳴をもつ分子などでマーキングをつけて、プローブとの相対的な位置関係を精度よく決める手段にすることなども考えられよう。

## 2.2 電気双極子選択則の破れ

巨視的な応答理論では電磁場の空間変動は量子状態のそれに比べて十分に緩やかであるから長波長近似が許され、巨視的感受率に寄与する遷移は電気双極子遷移になる。電気双極子能率がゼロになる場合はさらに高次の磁気双極子や電気4重極子の行列要素を考えることになるが、巨視的応答の妥当性を保証している長波長近似の範

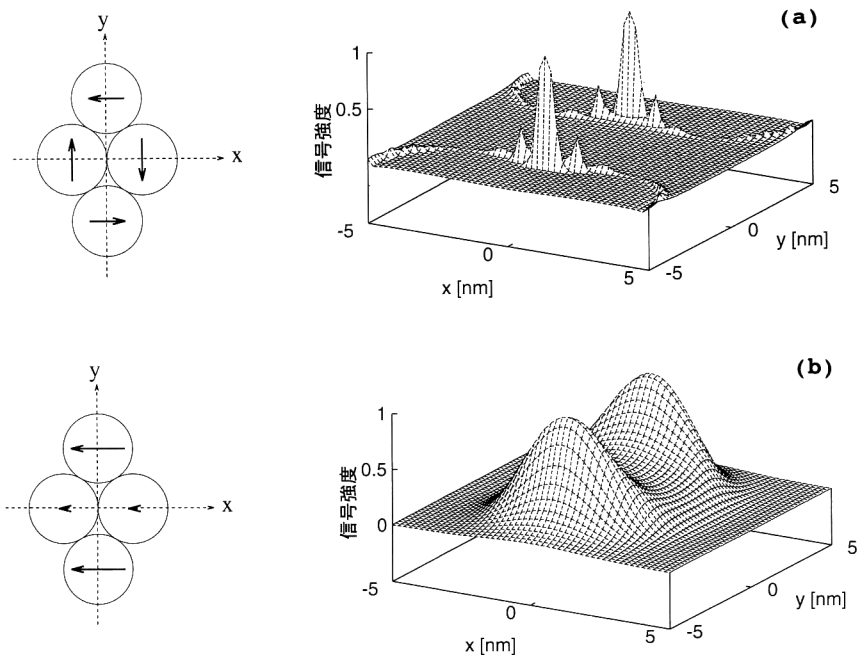


図2 2つの共鳴に対する分極パターン（の主成分）とSNOM信号強度。共鳴エネルギーの値は3.2746 eV(a)および3.2773 eV(b)。

冊では、その大きさは非常に小さい。

これに対してSNOMの測定では、微小試料のまわりの近接電磁場が対象であるから、長波長近似が成り立たない場合が考えられる。たとえば上に述べた反射モードを用いて微小な試料の共鳴SNOMを観測するとしよう。プローブ端は試料のサイズより小さいから、そこに入射する光がつくる近接場は試料のサイズより小さい領域に局在している。入射光の振動数が試料の共鳴準位に近いとき試料中には一定の空間構造をもった分極が誘起される。このとき誘起される分極は電気双極子能率をもつものだけであろうか。答えは否である。分極を励起する源の電磁場がプローブ端のまわりに局在しているものであるから、(自由空間の波長の長い平面波などと違って)双極子近似をすることは許されない。むしろ、この近接電磁場の付近に振幅をもつ分極はすべて励起される。

誘起された分極が双極子能率をもたない場合、これを観測することは可能であろうか。そのような(高次の多重極能率をもつ)分極が放射する遠隔電磁場の強度は、試料と観測点の間の距離  $R$  に対して、双極子放射( $\propto R^{-2}$ )より大きな逆べきで減少するから、遠隔場としては双極子の放射場よりずっと弱い。ところが近接場での

放射の強度は、観測点の近くの誘起分極の局所的振幅で決まるから、プローブ端を分極の局所的振幅が大きいところにもってくれば、大きな近接場強度を信号として取り込むことが可能であると考えられる。したがって、この場合の信号は誘起分極が双極子能率をもつかもたないかにかかわらず、局所的振幅の大小だけで決まると予想される。

この問題をもう少し具体的に議論するために次のようなモデル計算を考えよう。試料としては上述の問題と同じ半径一定の半導体球が10個等間隔(5 nm)で1列に並んだ系を想定する。各球は3重縮退した共鳴準位を1つもっているとする。その励起に伴う誘起分極は双極子双極子相互作用により配列全体に広がった固有状態を形成する。それらは分極の定在波として記述され、分極の向きと定在波の腹(節)の数に応じて異なる共鳴エネルギーをもつが、巨視的な電磁場と相互作用するのはそのうち双極子能率をもつ状態だけである。双極子能率をもたない状態は10個の球の上の分極を足し合わせるとゼロになるが、個々の球の分極が小さいわけではない。これらの固有状態のどれかに共鳴するような入射光を用いて反射モードSNOMの信号強度を計算する<sup>10)</sup>。

図3は試料の固有状態のうち双極子能率のあるものと

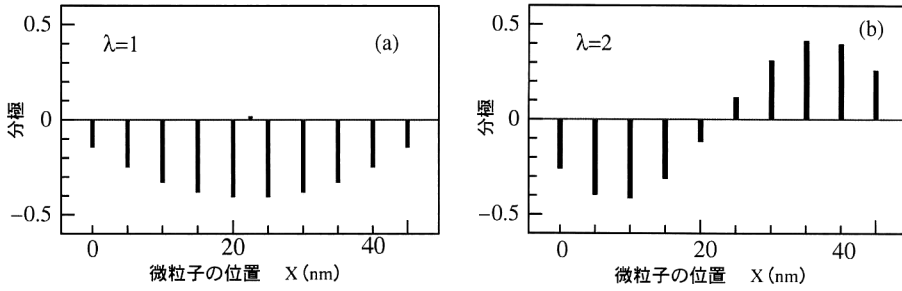


図3 2つのモードの分極パターン。電気双極子許容および禁止遷移に対応。

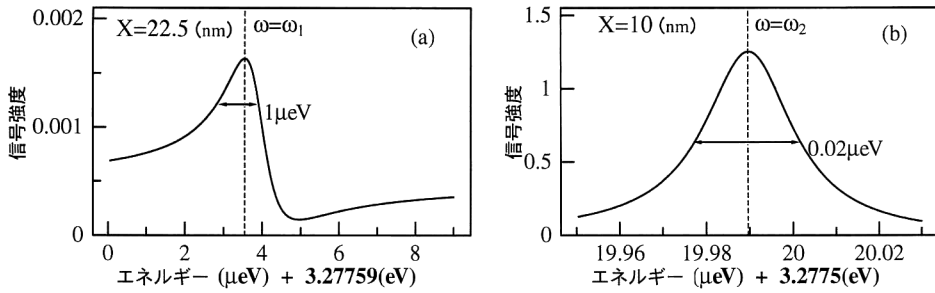


図4 プローブ位置を固定して計算した各モードのスペクトル。

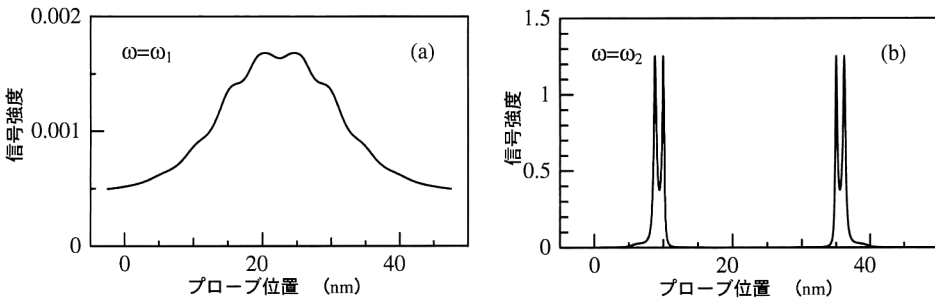


図5 入射光エネルギーを固定したときのSNOM像<sup>10)</sup>。

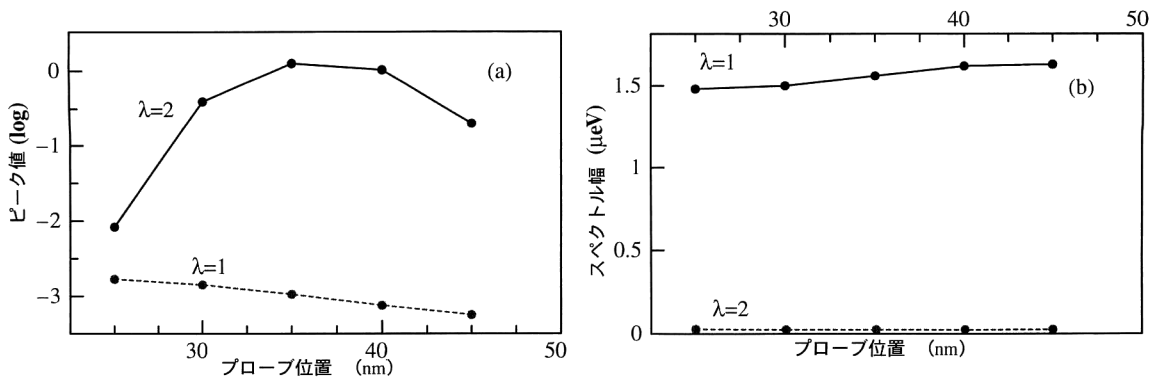


図6 各プローブ位置での信号スペクトルのピーク値と幅。両者の積が信号の積分強度<sup>10)</sup>。

ないものを1つずつ示している。分極が配列に垂直の場合、 $\lambda=1$ のほうが $\lambda=2$ より固有エネルギーが高い。図4はそれぞれの共鳴の近傍で信号強度の光エネルギー依存性を示す。プローブ球の位置は各分極モードの振幅が最大になる点に固定してある。この図のスペクトルの幅は輻射寿命幅で、双極子許容モードのほうが大きい。図5は、入射光エネルギーを各共鳴エネルギー（図4の縦破線）に固定して、プローブ球を試料に平行な直線上で走査させたときの信号のプローブ位置依存性である。確かに、分極の局所振幅が大きいところで、信号が大きくなっている。双極子禁制モードが鋭い2重ピークになるのは、スペクトル幅が狭いために配置共鳴が顕著に現れたためである。図6は各モードにつき、信号強度のピーク値とスペクトル幅をプローブ位置の関数として与えている。これより、信号の積分強度は2つのモードに対して同様の大きさになることがわかる。したがって、このような反射モードSNOMでは電気双極子選択則という（巨視的光物性では常識になっている）考え方が成立しないという、予想通りの結論が得られた。

### 3. 結 び

物性物理における残された沃野のひとつとしてメゾスコピック系の物理が盛んに研究され、応用の観点からも熱い期待が寄せられているが、そこでは単に微小なサンプルの特質を研究するというだけでなく、その測定手段、すなわち「メゾ系とマクロ系とを結合する」手段の研究や開発が重要である。単に巨視的な試料の測定方法を微小化するだけでなく、微視的な系に特有な測定方法や結合方法を開発することが望ましい。この意味で、SNOMは巨視的手段では実現できないような測定・結合手段になっており、われわれが物を「見る」方法を拡大している。ここで紹介した研究の例はそれ自身まだ十分に考察され尽くしていないし、現在広く展開されている研究やまたこれから発展する分野のごく一部

にすぎないが、基礎物理としての興味を理解していただく例にはなっていると思う。

SNOMをはじめとするさまざまな微小物質系の研究において、日頃の協力関係を通して有益な議論をしていただいている大淵泰司氏と石原一氏にこの場を借りてお礼を申し上げたい。

### 文 献

- 1) J. H. Van Vleck: *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, London, 1932) p. 1.
- 2) K. Cho: "Nonlocal theory of radiation-matter interaction: Boundary-condition-less treatment of Maxwell equations," *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **106** (1991) 225-233; K. Cho, H. Ishihara and Y. Ohfuti: "Nonlocal aspects of optical responses of mesoscopic systems," *J. Lumin.*, **58** (1994) 95-99.
- 3) 張紀久夫, 石原 一, 大淵泰司: "メゾスコピック系の非局所光学応答", *日本物理学会誌*, **52** (1997) 343-349.
- 4) S. A. Empedocles, D. J. Norris and M. G. Bawendi: "Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots," *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3873-3876.
- 5) M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer and D. Bimberg: "Ultrannarrow luminescence lines from single quantum dots," *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 4043-4046.
- 6) Y. Ohfuti and K. Cho: "Nonlocal optical response of assemblies of semiconductor spheres," *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 14379-14394.
- 7) O. Keller, M. Xiao and S. Bozhevolnyi: "Configuration resonances in optical near-field microscopy: a rigorous point-dipole approach," *Surf. Sci.*, **280** (1993) 217-230.
- 8) U. Ch. Fischer and D. W. Pohl: "Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989) 458-461.
- 9) J. Ushida and K. Cho: "Nonlocal theory of resonant SNOM: Fine particles on semi-infinite local medium," *Proc. 2nd Asia Symposium on Condensed Matter Photo-physics* (光物性研究会組織委員会編, 甲南大学理学部, 松井敦男気付) pp. 109-112.
- 10) K. Cho, Y. Ohfuti and K. Arima: "Theory of resonant SNOM: Breakdown of the electric dipole selection rule in the reflection mode," *Surf. Sci.*, **363** (1996) 378-384.

(1997年6月3日受理)