

金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴：数値計算と実験的検証

田丸 博晴・宮野健次郎

Localized Surface Plasmon Resonances of Metal Nanoparticles: Numerical Simulations and Their Experimental Verification

Hiroharu TAMARU and Kenjiro MIYANO

Finite difference time domain (FDTD) method is recognized to be a powerful means to investigate the strong interaction between light and metal nanostructures. Although its ability to solve an arbitrarily organized electromagnetic problem is indeed promising, cares should be taken when a good conductor, with strong dielectric dispersion, is employed in the calculation. The subtleties in the algorithm that we found in the course of spectral calculations of plasma resonant phenomena are discussed. We have developed an FDTD program which specifically targets on this problem and performed an exhaustive calculation of light scattering from silver and gold spheres and spheroids. Our results are verified by darkfield microspectrometry experiments using gold nanorods. By taking into account the size and the shape of the particles as was observed by scanning electron microscope, the calculated spectra were found to be in excellent agreement with the experiments.

Key words: metal nanoparticle, localized surface plasmon resonance, finite difference time domain simulation, darkfield microspectrometry

金属ナノ粒子・ナノ構造の局在プラズマ共鳴に伴うさまざまな物理化学現象や、それらを利用した応用が近年盛んに研究されている。これらの研究においては、共鳴現象そのものではなく、その共鳴に伴って生じる近接場の強度あるいはその分布、近接した他の金属物体との電磁場の相互作用の形、それらの周波数依存性あるいは時間応答など、金属表面のごく近傍で生じる電磁場の挙動が興味の中心にある。ところが、このような微視的な情報を直接得るのは容易ではない。例えば、微小なプローブを目的の電磁場の中に挿入するというアプローチのひとつとして、金属化したAFM (atomic force microscope) 探針を金属ナノ粒子の周辺で走査するという実験がいくつか試みられてきた¹⁾。しかし、このようなアプローチはいずれも現在まで意味のある結果を出すに至っていない。AFM探針といえどもそのサイズや物質量は金属ナノ粒子とはくらべものにならないくらい大きく、プローブからの散乱がもっとも大き

い擾乱となって、肝心のナノ粒子の信号を覆い隠してしまうからである。

このような微視的な電磁場の挙動を探る別 の方法として、数値計算法がある。この方法は、ナノ粒子のサイズや時間スケールがどうであれ、基本的にはマクスウェル方程式を物質定数が与えられたある構造について解くということに帰着されるので、物理的には非常によく定義されており原理的な困難は何もない。にもかかわらず、現実的な系で信頼できる数値計算を行うことはそれほど単純ではない。なぜなら、計算で得られる微視的な電磁場の振る舞い自体は、上に述べたようにいざれにしても検証のしようがないので、計算を信頼すべきか否かの判断基準がないからである。ところで、計算によって求めた遠方界は容易に実験と比較できる。そして、遠方界の振る舞いも実は微視的状況に大いに影響されるのである。筆者らは、計算モデルと実験系を完全に対応可能にすることにより、測定によっ

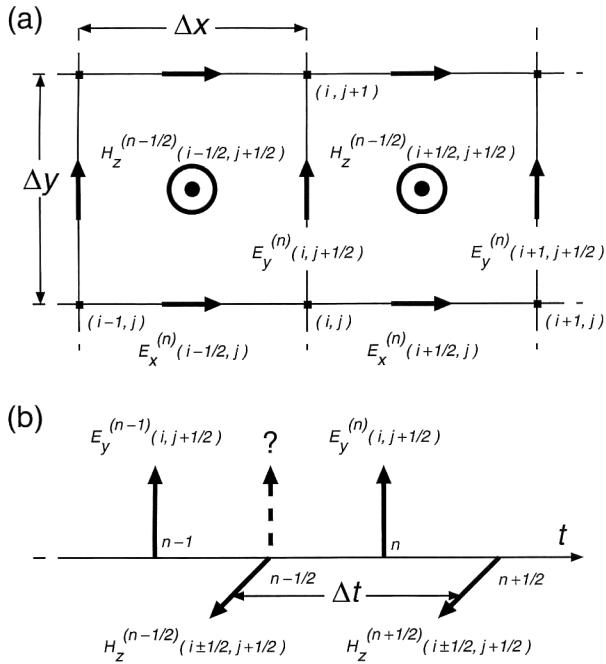


図1 Yee cellによる(a)空間軸および(b)時間軸の離散化。

て計算の信頼性を検証できる状況をつくり上げた。この解説では、筆者らが取り組んでいる有限差分時間領域法(finite difference time domain method; FDTD法)を使った数値計算と、その検証の試みについて説明する。

1. 光・金属ナノ粒子系のFDTD計算

1.1 FDTD法

FDTD法とは、電磁場を空間的に離散化し、やはり離散化された時間軸上を微分ではなく差分によって表されたマクスウェル方程式によって1ステップずつ時間推進計算を行うことにより、電磁場の時間発展を計算する手法である²⁾。微分ではなく差分を用いたり、空間を正方格子状に離散化したりというように、プログラムを計算対象の形状などから独立させると同時に、できるだけアルゴリズムも実装も簡素化することによってプログラム開発効率、計算速度などを向上させていている。一方、必要な計算精度は離散化単位を小さくすることによって確保するという特徴をもち、元来、電波やマイクロ波の領域でアンテナ解析などの目的で開発されてきた。

この手法はマクスウェル方程式そのものに基づいているため、光の領域に適用しても原理的には何も問題はない。唯一の違いは、電波やマイクロ波に対しては金属は完全導体とみなせるのに対し、光の領域では金属はエネルギー分散のある複素誘電率をもった材料であるということである。特に、金や銀のように伝導度が高いながらも完全導体とは近似できない材料は、これまでのFDTD計算ではあ

まり扱われておらず、後述するようにプログラムの開発段階から注意が必要である。また、伝搬する電磁波自体の計算については、空間は波長の10分の1程度の離散化で十分であるが、微小構造をもつ物体を扱う場合には、その形状を十分に滑らかに表現できる程度には細かく離散化する必要がある。波長の100分の1以下の構造をもつナノ粒子の計算では、必要とされる記憶容量とそれに伴う計算時間は増大し、さらに共鳴現象においてはそのQ値に応じて過渡応答に要する実時間が伸びるため、実際の計算量は膨大になる。

このような困難にもかかわらず、FDTD法を局在プラズモン共鳴現象の解析に利用する利点は、なんといっても任意の形状の任意の配置について計算が可能であるということに尽きる。本解説でも示す通り、ナノプラズモニクスにおいては構造の微細な差異が結果に大きく影響するため、実験を解析するためには、まさに実験で使っているその通りの形状と配置を考察しなければ定量的な解釈は絶望的である。また、この計算手法が時間軸領域での計算であることは、将来プラズモニクスのデバイス応用の過程で必要となる過渡応答を直接に計算できるという利点であり、周波数領域で計算する有限要素法やmultiple multipole(MMP)法など他の多くの手法と区別される特徴である。

1.2 誘電率分散の取り扱い

FDTD法で誘電率分散の扱いに注意を要する例として、電気伝導度の実装について述べる。これは、FDTD法におけるもっとも基本的な空間と時間の離散化方法であるYee cellに深く関係している。図1(a)は二次元空間におけるYee cellである。正方格子の辺の中央に電場を、面の中央に磁場を配置している。このように、電磁場の各成分を互いに異なる位置に配置することが特徴である。同様に、図1(b)に示すように、時間軸上においても電場は整数ステップ時刻に配置し、磁場は半整数ステップ時刻に配置している。これを用いてマクスウェル方程式を時間推進の式に書き表すと、例えば図中の $E_y^{(n-1)}(i, j+1/2)$ から $E_y^{(n)}(i, j+1/2)$ を計算するのに必要な $\partial E_y / \partial t$ は、

$$\frac{\partial E_y^{(n-1/2)}}{\partial t}(i, j+1/2) = \frac{1}{\epsilon} (\text{rot } \mathbf{H})_y^{(n-1/2)}(i, j+1/2) - \frac{\sigma}{\epsilon} E_y^{(n-1/2)}(i, j+1/2) \quad (1)$$

であるが、第1項の $(\text{rot } \mathbf{H})_y$ については、

$$\begin{aligned} & \Delta x \cdot (\text{rot } \mathbf{H})_y(i, j+1/2) \\ &= H_z(i+1/2, j+1/2) - H_z(i-1/2, j+1/2) \end{aligned} \quad (2)$$

と差分化される。これら H_z は空間的にも時間的にも離散化段階で割り当てた点であるため、補間などの作業を必要

としない。それに対応して計算精度と速度が向上する。これに対して、伝導度を用いる電流の項では、対応する時刻について電場を割り当てていないため $E^{(n-1)}$, $E^{(n)}$, $(E^{(n-1)}+E^{(n)})/2$ などによって近似する必要がある ($E^{(n-1)}$ は発散する場合があるため以後除外する)。一般には、小さな σ に対してより計算精度のよい $(E^{(n-1)}+E^{(n)})/2$ が採用される。しかし、 $\sigma \gg 1$ という条件下では、

$$E^{(n)} \approx -E^{(n-1)} + \frac{2}{\sigma} \operatorname{rot} \mathbf{H}^{(n-1/2)} \quad (3)$$

と振動する。よって、金や銀の計算においては、解の不安定化や誤差の増大を避けるために、むしろ $E^{(n)}$ を採用する必要がある。このように、取り扱う材料の特性により必要な定式化が変わるために、計算する対象を念頭において作成されたプログラムを利用する必要がある。

次に、伝導度以外の誘電率分散について述べる。一般に、分散関係は周波数領域で定義されている。FDTD 法は時間領域の計算手法であるため、任意の分散関係を直接実装するのは容易ではない。さまざまな手法が開発されているが、計算精度、主記憶容量、計算時間の間でトレードオフが必要である。筆者らが採用している recursive convolution scheme (RC 法) は、実装可能な関数型が制限される代わりに記憶容量と速度の面で有利な方法であるため、計算規模が大きくなりがちなプラズモン共鳴の分野では有用であると考えている。RC 法で表現できる具体的な分散は、そのインパルス応答が指数関数型となる必要がある。しかし、デバイ分散、ドルーデ分散、ローレンツ分散などの、物性分野で必要とされる基本的な分散はこの範疇にある。

ここで、実装上注意を要するひとつの例として、ドルーデ分散を取り上げる。ドルーデ分散は伝導度とデバイ分散に分解して書き表すことができる。これらは、数学的にはもちろんまったく同等なものである。

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega+i\delta)} \\ &= -\frac{(\omega_p^2 \varepsilon_0 / \delta)}{i\omega\varepsilon_0} + \varepsilon_{\infty} + \frac{-(\omega_p/\delta)^2}{1-i\omega(1/\delta)} \\ &= -\frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} + \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1-i\omega\tau} \end{aligned} \quad (4)$$

実際、可視域計算用でない市販の FDTD プログラムでは、ドルーデ分散を扱う場合にこのような取り扱いになっているものもある。ところが、ここに例えれば銀のパラメーターを代入すると、その実部 (-10 ~ -20) は数百~1000 程度の数の差として表されていることがわかる。よって、ドルーデ分散を 2 種類の分散の和として実装した場合、互いの計算精度が 1% 程度異なると、実現される誘電率の有効数

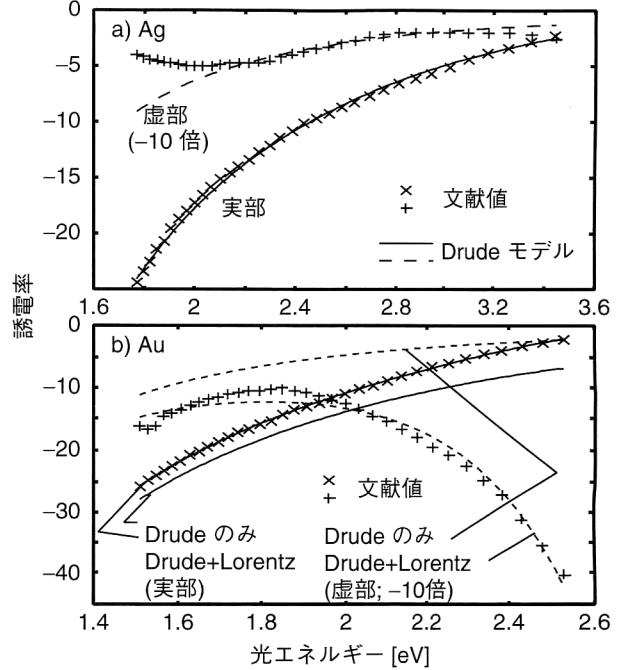


図 2 誘電率分散。×, + は文献値, 直線はドルーデおよびローレンツ分散による近似関数。(a) 銀, (b) 金。

字は 1 術にも満たなくなってしまう。安定で精度よい伝導度の計算が自明な作業ではないことはすでに述べた通りであり、注意が必要である。空間および時間の離散化を細かくすると、一般に電気伝導度の部分も含めて計算精度は向上し、やがて正しい値に収束する。しかし、筆者らの経験では、計算量の増加に比べて、収束は非常に緩やかである。この問題を避けるためには、ドルーデ分散を分解せずに、直接 RC 法で実装すればよい。実際、筆者らの計算もそのようにしている^{3,4)}。

1.3 銀と金の誘電率分散

可視域においては、銀はドルーデ分散、金はドルーデ分散+ローレンツ分散によって十分近似可能である。図 2 は、銀・金について、文献値⁵⁾とそれぞれの近似関数を示したものである。実際に使用するパラメーターは、具体的に計算したいエネルギー域に応じて微調整しているが、この図中では、銀については $\varepsilon_{\infty}=5.266$, $\omega_p=9.6$ eV, $\delta=0.0544$ eV を使用している。金については、 $\varepsilon_{\infty}=4.942$, $\omega_p=8.681$ eV, $\delta=0.0518$ eV に加えて、ローレンツ分散部分の振動子強度を $f=1.655$ 共鳴エネルギーを $\omega_0=8.681$ eV, ダンピングを $\gamma=0.2743$ eV としている。どの程度の精度で近似する必要があるかは、扱う問題に依存する。しかし、局在プラズモン共鳴においては、その Q 値が 10 のオーダーであるため、あまり微細な構造まで合わせずとも、経験上は十分に定量的な評価が可能である。

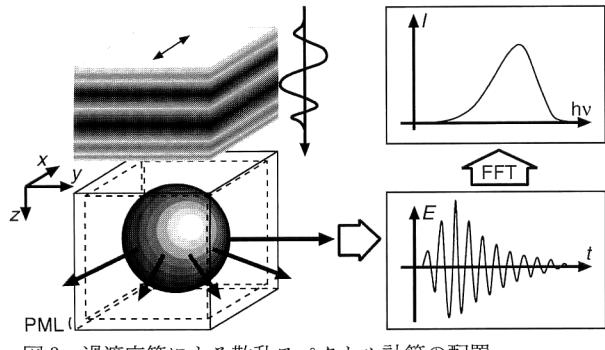


図3 過渡応答による散乱スペクトル計算の配置。

2. 実際の計算例

2.1 ミー散乱

局在プラズモン共鳴を計算するにあたってもっとも基本的な検証は、厳密な解析解であるミーの散乱理論との比較であろう⁶⁾。球径が数十~100 nm 程度の銀や金の微小球について、その散乱断面積を計算してみた。計算の配置としては、空間の中央に球を置き、6面ともにPML (perfectly matched layer) による吸収境界を配置する(図3)。ここにz軸方向に進みx軸方向偏光の平面波を入射する。散乱スペクトルを1回の計算で求めるため、入射波の時間波形は、インパルス型(ガウス型)、微分ガウス型、正弦波にエンベロープをかけた波束型などを利用し、求めたいエネルギー領域よりもやや広めのスペクトル幅をもつように調整している。散乱波の計算は、吸収境界面の若干内側に電磁場のサンプリング面を置き、その面での電流、磁流密度から遠方界として求めている。この方法は、電磁気学的にはキルヒホフの積分表示によって計算空間内にとった閉曲面上の電磁場のみをもとに、それより外側の全電磁場が計算可能であることをを利用して、遠方で放射方向(計算空間からまっすぐ遠ざかる方向)に進む伝搬波の成分だけを計算することに対応しており、定式化としては厳密である。全散乱断面積を正確に求める必要がある場合には、数多くの散乱方向について計算を行い、その和をとる必要がある。しかし、もっとも顕著である双極子放射のみを問題にする場合は、分極の偏向方向(~偏光方向)に垂直な方向のみを考慮してもあまり影響はない。

入射波に対する過渡応答を計算し、それをフーリエ変換すると、近接場、散乱波などすべての計算量について、そのスペクトルを求めることができる。なお、アンテナ解析などの分野では、1つの周波数のみを問題とする場合多いため、一般には、連続正弦波を入射して定常状態に達するまで計算を行う。この場合、数周期程度の時間において電磁場の振幅に変化がなくなるところまで計算すれば、系は定常状態に達したと判定できる。そして、系が定常に達

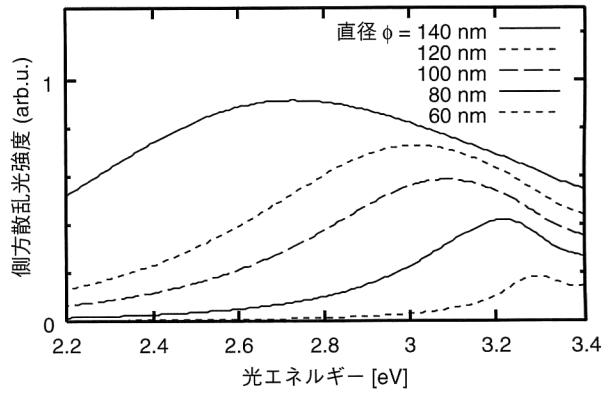


図4 インパルス応答から求めた銀微小球からの局在プラズモン共鳴散乱(y軸側方へ遠方散乱)。

するかどうかを、計算が安定であるかどうかの目安にできる。しかし、過渡応答法で計算する場合には、入射する全エネルギーが有限であるため、たとえ安定しない条件で計算していたとしても、ほとんどの場合にはかかるべき時間の後に電磁場の振幅はなくなる。よって、計算が発散せず、有限の値で定常になることもせずに減衰したからといって、得られたスペクトルが正しいという目安にはならないので注意が必要である。

図4は、銀の球についての計算結果である。よく知られているように、球径が大きくなるに従い反電場が小さくなる。すなわち、共鳴エネルギーが低下する^{7,8)}。また、体積の増加に伴って放射損失が増大し、Q値が下がっている。この計算で示したように、空間分割幅 $\Delta x=5\text{ nm}$ という非常に粗い分割においてもミーの計算と合う。ただし、FDTD法においては、物体の定義は通常は物体の形状とは無関係な立方格子上で行うため、球の直径について、 $\pm \Delta x$ 程度のモデル化誤差を考慮する必要はある。

2.2 回転橍円体による散乱

回転橍円体は球に次いで素直な形状であり、解析解も存在する⁹⁾。しかし、もはやミー散乱のように級数の各項がモードに対応するということではなく、直観的な理解は難しい。しかし、球の場合に比べて、アスペクト比という新たなパラメーターがあるため、反電場の調整による共鳴エネルギー制御と体積の調整による放射損失制御を独立に行うことができ、非常に興味深い系である。図5は、金の葉巻型回転橍円体による局在プラズモン共鳴光散乱スペクトルを、種々の長軸長およびアスペクト比に対して計算したものである。長軸が長くなる、あるいはアスペクト比が大きくなるに従い共鳴エネルギーが低下している。この事実は定性的にはよく知られていることであるが、このサイズ領域での定量的な計算はほとんど行われていない。特に実験の解析においては、ほとんどの場合遅延効果を無視したレ

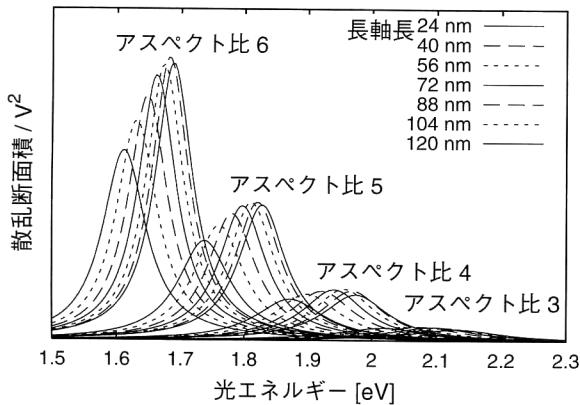


図 5 金ナノロッドからの局在プラズモン共鳴散乱。

イリーの近似によって行われており、その結果定性的な議論を余儀なくされてきた。近年の計算機の急速な高性能化によりこのような計算を網羅的に行なうことが現実的なものとなったため、その網羅的な計算結果を利用したモデル化や、実験式（数値計算結果をもとに構築した解析的な近似式）の構築といったことが可能になった。筆者らは、この回転楕円体の散乱計算の結果から、レイリーの散乱式をミーの散乱理論を用いて拡張したモデルで表した、遅延効果を考慮した経験的近似式を提案している⁴⁾。

3. 実験との比較

冒頭でも述べた通り、計算と実験の直接的比較は、「正しい」計算手法の開発に不可欠である。それと同時に、実験自身についても試料準備、観測手続きなどの正しさの検証を与える。

3.1 試料・装置

金属ナノ粒子の試料として、東京理科大学理学部応用化学科江角邦男教授に作製していただいた、化学還元法¹⁰⁾による金ナノロッドを用いた。還元時間を調整することにより、これらのナノロッドは短軸長が 34 ± 3 nm、長軸長が $60 \sim 100$ nm 程度に分布している。遠心分離などによって凝集体や不純物などを取り除いた後、低濃度の懸濁液をカバーガラスに滴下し乾燥させた。

観察光学系には、倒立顕微鏡をベースにした暗視野顕微偏光解析分光装置を用いている。試料は、上面から、ハロゲンランプを偏光板を通してから、コンデンサーで照明している。サンプルに照射された光は、開口数 1.4 の油浸対物を用いて集光されるが、対物の後ろ焦点面において、開口数 1.0 に対応する部分をマスクで遮光している。このため、後方光学系には、開口数 1.0 ～ 1.4 に対応する光、すなわちガラス基板表面でナノ粒子などによって散乱された光のみを導くことができる。このようにして暗視野照明を

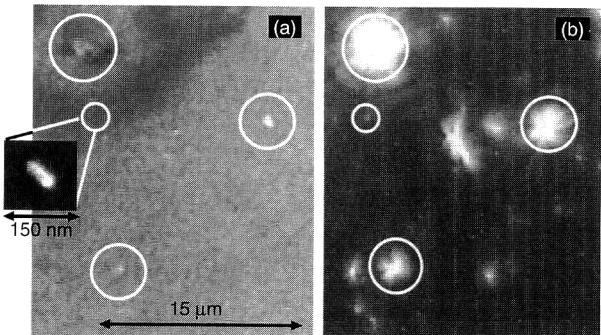


図 6 光顕像と SEM 像の対応。(a) SEM 像、(b) 光顕像。

行うと、肉眼ではっきりと個別のナノ粒子からの散乱光を観察することができる（図 6(b)）。

粒子サイズは回折限界よりも小さいため、具体的な粒子サイズや形状の確認には走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。SEM の変倍範囲が広いことを利用し、光学顕微鏡と同程度の倍率から分解能数 nm の最大倍率まで、数種類の SEM 像を撮影し、光顕像と見比べることによって位置を確認している。図 6(a) は (b) と同視野の SEM 像であるが、試料基板上に孤立した粒子のほかに存在する、多数の巨大な凝集物をマーカーとすると、容易に一対一対応がとれる。このようにして、光顕においてもマイクロメートルスケールからナノメートルスケールに至るまで、シームレスに試料の位置・形状・サイズ・配向を把握することができた。

このようにして得られた暗視野像の結像面にピンホールを置き、粒子 1 つから発した光のみを観察できるように制限視野分光を行うことによって、暗視野顕微偏光解析分光を行っている。

3.2 測定結果と計算の比較

個々の粒子からのスペクトル例を図 7 に示す。回転楕円体の FDTD 計算でもみられたように、アスペクト比が大きくなるにつれて、あるいは体積が大きくなるにつれて、局在プラズモン共鳴が低エネルギーシフトしている様子がみられる。ただし、これらのスペクトルを FDTD 計算によって定量的に解釈するうえでは、いくつか考慮すべき点がある。

第 1 は形状の効果である。SEM 像からわかるように、実験で使用している金ナノロッドは、回転楕円体というよりも円柱に近い。よって、円柱の両端に半球を取り付けた形状で解析する必要があり、事実回転楕円体による解析ではうまく解釈ができない。

第 2 には、基板など周辺環境の効果である。先に示した FDTD 計算においては、ナノ粒子は真空中にあったが、

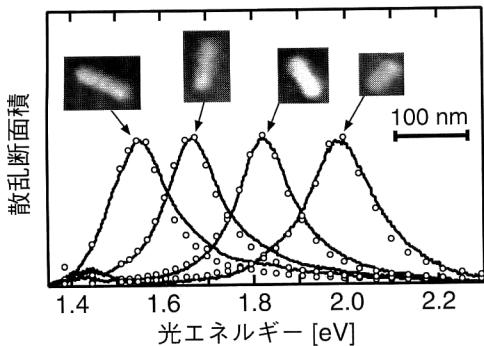


図 7 金ナノロッドによる共鳴光散乱スペクトル。実線は実験値、白丸は計算値。

実験環境では基板が存在する。また、粒子の合成法に由来する、有機物や水などの付着物を完全には除去できていない。厳密には、これらの効果もすべてFDTD計算のモデルの中に取り込む必要があるが、ここでは文献⁴⁾にて提案した近似式を用いて、実効的な周辺誘電率として取り扱う例を示す。

試料を観察中に油浸油で浸すと、周辺誘電率は2.25になる。外部のポテンシャルが下がるのに伴い、局在プラズモンの浸みだしが増加し、結果として共鳴エネルギーが低下する。このエネルギー変化を多数の粒子について調べると、油浸油に浸す前の実効的な誘電率を実験的に求めることができる。筆者らの実験配置においては、1.7であった。FDTD計算によって確認してみると、この値は粒子が単純に誘電率2.25の基板表面に置かれている状況での実効誘電率よりも大きいため、粒子表面には、プラズモンの浸みだし長に比べて十分薄い何らかの物質が付着していることを示している。

以上の考慮を行うと、SEM像から得られた粒子の形状、および大きさを用いた計算によって、実験で得られたスペクトルは定量的に非常によく説明できることが示された(図7の白丸)。

FDTD法は、任意の形状・配置における光と物質の相互作用について、微視的(近接場)にも巨視的(遠方界)にも調べができる非常に強力な手法である。計算できることによって定性的に解釈できる、という段階においては、本質的な間違いさえなければそれは有用な結果であった。しかし、網羅的計算が現実的となった現段階では、より現実に即した定量的な計算とノウハウの蓄積が必要である。このアルゴリズムのもつ、計算精度の保証がないという問題も、このように個別の問題について実験による検証を重ねることによって、克服されるであろう。今後、具体的なナノプラズモニック素子の設計、開発へと発展することを確信している。

本研究を進めるにあたり、当研究室卒業生の桑田齊氏、物質材料研究機構の宮崎英樹主任研究員、東京理科大学の江角邦夫教授、東北大学の宮崎博司助教授にお世話になった。この場を借りてお礼申し上げたい。

文 献

- 1) G. A. Wurtz, N. M. Dimitrijevic and G. P. Wiederrecht: "The spatial extension of the field scattered by silver nanoparticles excited near resonance as observed by apertureless near-field optical microscopy," Jpn. J. Appl. Phys., **41** (2002) L351-L354.
- 2) 宇野 亨: FDTD法による電磁界およびアンテナ解析(コロナ社, 1998).
- 3) H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki and K. Miyano: "Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs," Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 1826-1828.
- 4) H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi and K. Miyano: "Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation," Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 4625-4627.
- 5) P. B. Johnson and R. W. Christy: "Optical constants of the noble metals," Phys. Rev. B, **6** (1972) 4370-4379.
- 6) C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley Inter-Science, New York, 1983).
- 7) M. Meier and A. Wokaun: "Enhanced fields on large metal particles: Dynamic depolarization," Opt. Lett., **8** (1983) 581-583.
- 8) B. K. Russell, J. G. Mantovani, V. E. Anderson, R. J. Warmack and T. L. Ferrell: "Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres," Phys. Rev. B, **35** (1987) 2151-2154.
- 9) S. Asano and G. Yamamoto: "Light-scattering by a spheroidal particle," Appl. Opt., **14** (1975) 29-49.
- 10) S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai and C. R. C. Wang: "The shape transition of gold nanorods," Langmuir, **15** (1999) 701-709.

(2003年11月11日受理)