



表面プラズモンの基礎と応用

永島 圭介

日本原子力研究開発機構, 量子ビーム応用研究部門

(原稿受付: 2007年9月12日)

金属やプラズマのように自由電荷を持つ物質表面では, 表面電荷の集団振動である表面プラズモン (あるいは, プラズマ表面波) が存在できる. この集団振動が外部から与えた電磁波と結合した系は表面プラズモンポラリトンと呼ばれる. この表面波が存在できるのは, 磁場が横波である TM モードの場合だけである. 1つの境界面に TM モードの電磁波を入射した場合, 振幅反射率の特異点 (分母がゼロになる点) が表面プラズモンの共鳴条件に一致し, この条件から表面プラズモンの分散関係が得られる. ここでは, 実際の実験系に見られるような複数の境界面がある場合について, 多波干渉理論を用いて表面プラズモンの正確な分散関係を求めた. さらに, この分散関係を用いて, 表面プラズモン共鳴を応用した高時間分解かつ高空間分解のイメージング測定法について議論した.

Keywords:

surface plasmon, plasma surface wave, surface plasmon polariton, surface plasmon resonance

1. はじめに

固体物理におけるプラズモンとは, 自由電荷 (ほとんどの場合は電子) の集団振動のことであり, プラズマ物理学におけるプラズマ波に相当する. 但し, プラズモンという呼び名は, フォノンなどと同様に量子力学的な準粒子と見なす場合のものである. 固体中でのプラズモンは, 自由電荷の疎密波であり, 電荷の振動にともなって電磁場の振動が誘起される. この電磁場の振動は, 電荷の振動に影響するため, 両者の振動が結合した系をつくることになる. 一般に, プラズモンやフォノンのような固体中での集団振動を素励起と呼び, 素励起が電磁波と結合した系をポラリトンと呼ぶ. したがって, 自由電荷の集団振動が電磁波と結合した系はプラズモンポラリトンと呼ばれる. 表面 (または, 境界面) では, 固体中でのプラズモンとは状況が異なり, 表面での境界条件を満たす別の集団振動が存在することになる [1]. これを表面プラズモンと呼ぶ. 表面プラズモンはプラズマ物理学におけるプラズマ表面波に相当する [2]. この表面プラズモンが電磁波と結合した系は表面プラズモンポラリトンと呼ばれる. 本稿では, この表面プラズモンポラリトンについて述べるが, 以下では, ポラリトンという呼び名は省略して, 単に, 表面プラズモンと呼ぶことにする.

電磁波で表面プラズモンを励起するためには, 電磁波の位相速度が表面プラズモンの位相速度に一致しなければならない [3]. しかしながら, 通常の媒質を伝搬する電磁波を表面に入射しても, 両者の位相速度が一致するような条件は得られない. そこで, 電磁波が境界面で全反射する時に発生するエバネッセント波が用いられている [4]. 全反射

を起こすためには, 屈折率の異なる 2つの媒質の境界面に対して, 屈折率の大きな媒質側から電磁波を入射する. 入射角をある値以上にした場合に全反射が起き, 媒質による吸収がなければ, 反射率は 1 になる. この時, 屈折率の小さな媒質側にしみ出した電磁場 (これを近接場と呼ぶ) が発生する. この場合の近接場は, 境界面に沿って伝搬する波であり, エバネッセント波と呼ばれる. このエバネッセント波を用いれば, その位相速度を表面プラズモンの位相速度に一致させることができ, 表面プラズモンを共鳴的に励起することができる. 表面プラズモンが励起されると, 入射波のエネルギーが表面プラズモンの励起によって奪われるため, 反射率は低下する. 実際の実験においては, 反射率が最も小さくなる場合として, 表面プラズモンの共鳴条件を観測することができる.

表面プラズモンは, 後述するプリズムを使った簡単な装置 (プリズムに厚さ 50 nm 程度の金属薄膜を蒸着したもの) にレーザーを照射して励起することができ [5], バイオセンサーなどの幅広い用途に応用されている [6]. その原理は, 表面プラズモンの共鳴条件が金属表面の屈折率変化に対して敏感に応答することに基づいている. 表面プラズモンの応用は, 金属微粒子を用いた局在型の表面プラズモンなども含めて, ナノテクノロジーなどの新しい応用分野へ広がりがつつある [7]. 一方, プラズマプロセスの分野では, プラズマ表面波が大面積のプロセス技術として実用段階にある [8]. 物理的な観点からは, 表面プラズモンとプラズマ表面波は同じものであり, 両者の波の分散関係は全く同一のものになる. 本稿では, 表面プラズモンについて, 電磁気学的な観点からの基礎を明らかにし, 多波干渉理論を用

いて複数の境界面がある場合の表面プラズモンの一般的な共鳴条件を示す。これらの考え方が、表面プラズモンの新たな応用へ発展するだけでなく、プラズマ表面波の応用においても役立つことを期待したい。

2. 表面プラズモンの基礎

2.1 表面波の考察

電磁場に対する物質の応答(物質の巨視的な性質)は、誘電率 ϵ と透磁率 μ で表される。誘電率は分極による応答を、透磁率は磁化による応答を表す。通常物質においては、分極は光の周波数に応答するが、磁化は光の周波数に追従できない。したがって、光の周波数領域では μ は真空中の透磁率 μ_0 に等しい。この場合、マクスウェル方程式(ファラデーの法則およびアンペールの法則)は

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2)$$

と書ける。但し、 \mathbf{E} は電場強度、 \mathbf{H} は磁場強度である。

ここでは、媒質1と媒質2に挟まれた平滑な境界面を考える(媒質1が物質で、媒質2が真空の場合、この境界面が物質表面となる)。境界面に対して法線方向を z 方向にとり、境界面の位置を $z=0$ とする(図1)。また、この境界面に対する法線ベクトルを \mathbf{N} とする。この境界面での電場および磁場に対する境界条件は

$$\mathbf{N} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) = 0 \quad (3)$$

$$\mathbf{N} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = 0 \quad (4)$$

で与えられる[9]。これらの式は電場および磁場の境界面での接線成分が連続であることを意味する。

一般に、境界面に対する電磁波の解は、磁場が横波であるTMモード(transverse magnetic mode)と電場が横波であるTEモード(transverse electric mode)に分離することができる[10]。TMモードの場合、電場および磁場のゼロでないベクトル成分は $\mathbf{E} = (E_x, 0, E_z)$ 、 $\mathbf{H} = (0, H_y, 0)$ である。式1および(2)から、磁場の y 成分に対して

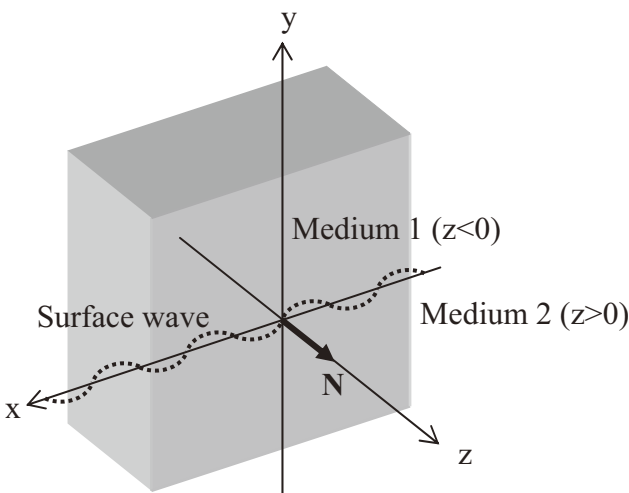


図1 2つの媒質に挟まれた境界面の座標系。

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} = \epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} \quad (5)$$

を得る。これは横波の波動方程式を表している。ここでは、 x 方向に波数 k で伝搬する単一周波数の表面波を考える。この場合、磁場の y 成分を

$$H_y = h(z) \exp i(kx - \omega t) \quad (6)$$

とにおいて、式(5)に代入すると

$$\frac{\partial^2 h(z)}{\partial z^2} = (k^2 - \omega^2 \epsilon \mu_0) h(z) \quad (7)$$

を得る。但し、 ω は角周波数である。誘電率 ϵ が実数(吸収のない媒質)の場合、上式の右辺の括弧内の値は実数となる。この場合、解は指数関数で与えられるので、媒質1($z < 0$)において

$$h^{(1)}(z) = h_0^{(1)} e^{\beta^{(1)} z} \quad (8)$$

媒質2($z > 0$)において

$$h^{(2)}(z) = h_0^{(2)} e^{-\beta^{(2)} z} \quad (9)$$

とする。ここで、 $\beta^{(j)} = (k^2 - \omega^2 \epsilon^{(j)} \mu_0)^{1/2}$ とした。但し、 j は媒質1または2を表すものとする。この解が表面に局在する波であるためには、 $\beta^{(j)}$ はいずれも正の実数でなければならない。この条件($\beta^{(j)} > 0$)を書き直すと、 $\omega/k < c/n^{(j)}$ となる。但し、 c は光速で、 $n^{(j)}$ は媒質 j の屈折率である。このことから、表面波の位相速度は媒質中での光の位相速度($\omega/k = c/n^{(j)}$)と一致しないことがわかる。境界条件(3)および(4)から、 $z=0$ では $H_y^{(1)} = H_y^{(2)}$ かつ $E_x^{(1)} = E_x^{(2)}$ である。 $H_y^{(1)} = H_y^{(2)}$ から $h_0^{(1)} = h_0^{(2)}$ を得る。また、 $E_x^{(1)} = E_x^{(2)}$ と式(2)から

$$-\frac{\beta^{(1)}}{\epsilon^{(1)}} = \frac{\beta^{(2)}}{\epsilon^{(2)}} \quad (10)$$

を得る。この式が満たされるためには、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ がいずれも正の実数であることから、 $\epsilon^{(1)}$ と $\epsilon^{(2)}$ の符号は逆でなければならないことがわかる。一般に、金属やプラズマのように自由電荷を持つ物質では、プラズマ周波数以下の周波数領域で誘電率が負の値を持つ。したがって、金属やプラズマと真空の境界面においては、式(10)を満たす表面波が存在し得る。

次に、TEモードの場合を考える。電場および磁場のゼロでないベクトル成分は $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$ 、 $\mathbf{H} = (H_x, 0, H_z)$ である。式(1)および(2)から、電場の y 成分に対して

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} = \epsilon \mu_0 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} \quad (11)$$

を得る。この式は、式(5)と全く同じものであり、TMモードの場合と同様の解(式(8)および(9))を得る。境界条件(3)および(4)から、 $z=0$ では $E_y^{(1)} = E_y^{(2)}$ かつ $H_x^{(1)} = H_x^{(2)}$ である。これらの関係と式(1)から、

$-\beta^{(1)} = \beta^{(2)}$ なる条件を得る。しかしながら、この条件は $\beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ がいずれも正の実数であることと矛盾する。従って、TEモードの場合は、境界条件を満足する表面波が存在できない。

2.2 境界面での反射と透過

表面波が存在できるのは、TMモードの場合だけであることがわかったので、ここからはTMモードに限って議論を進める。まず、電磁波がある角度で1つの境界面へ入射する場合を考える(図2)。ここでは、境界面を xy 面にとっているの、電磁波の入射面を xz 面にとる。入射波 i 、反射波 r 、透過波 t の各成分に対する境界条件は、式(3)、(4)で与えられ、

$$E_x^i + E_x^r = E_x^t \tag{12}$$

$$H_y^i + H_y^r = H_y^t \tag{13}$$

となる。アンペールの法則(式(2))の x 成分と式(12)から、

$$\frac{1}{\epsilon_1} \frac{\partial(H_y^i + H_y^r)}{\partial z} = \frac{1}{\epsilon_2} \frac{\partial H_y^t}{\partial z} \tag{14}$$

を得る。但し、 ϵ_1 および ϵ_2 は媒質1および2の複素誘電率である(ここからは、一般性のある理論を展開するために誘電率はすべて複素量とする)。

ここでは、入射面を xz 面にしているの、波数ベクトル k の y 成分はゼロである。また、入射波、反射波および透過波の位相が境界面 ($z=0$) で連続であることから、これら3つの波の波数ベクトルの x 成分は同じであり、ここでは k_x と表す。この波数ベクトルの接線成分が等しいことは、スネルの法則を一般化したものであり、図2に示した反射波および透過波の角度について、 $\theta^i = \theta^r$ 、および、 $\sqrt{\epsilon_1} \sin \theta^i = \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta^t$ という関係を与える。この場合、3つの波の磁場の y 成分は以下のように書ける。

$$H_y^i(x, z, t) = b^i \exp i(k_x x + k_{z1} z - \omega t) \tag{15}$$

$$H_y^r(x, z, t) = b^r \exp i(k_x x - k_{z1} z - \omega t) \tag{16}$$

$$H_y^t(x, z, t) = b^t \exp i(k_x x + k_{z2} z - \omega t) \tag{17}$$

ここで、 k_{z1}, k_{z2} は媒質1および媒質2における波数ベクトルの z 成分である。また、 b^i, b^r, b^t は入射波、反射波、透過波の境界面における振幅強度である。これらの式を式

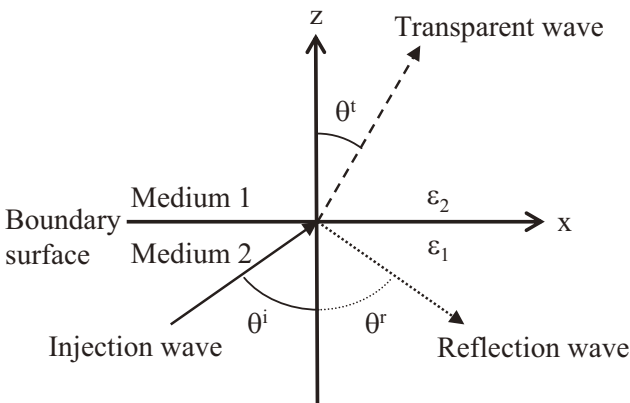


図2 1つの境界面における入射波、反射波、透過波。

(13) および(14)に代入すると、

$$b^i + b^r = b^t \tag{18}$$

$$a_1(b^i - b^r) = a_2 b^t \tag{19}$$

を得る。ここで、 $a_j = k_{zj}/\epsilon_j$ と置いた。上の2つの式から、磁場の振幅強度の反射率および透過率は

$$\frac{b^r}{b^i} = \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} \tag{20}$$

$$\frac{b^t}{b^i} = \frac{2a_1}{a_1 + a_2} \tag{21}$$

で与えられる。但し、式(5)から、それぞれの媒質において波数ベクトルと誘電率は

$$k_x^2 + k_{zj}^2 = \omega^2 \epsilon_j \mu_0 \tag{22}$$

の関係にある。

2.3 表面プラズモンの分散関係

振幅強度の反射率と透過率を表す式(20)および(21)において、分母がゼロとなる場合は特異点である。すなわち、

$$a_1 + a_2 = 0 \tag{23}$$

の条件を満たす場合には、解が発散することになる。この特異点の条件は、表面波が存在する条件である式(10)に一致し、周波数 ω の系が固有振動する場合に相当する。つまり、この条件を満たす場合は、外部から与えた揺らぎが非常に弱くても系が共振することになる。式(23)を書き直すと、

$$k_x^2 = \omega^2 \mu_0 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \tag{24}$$

となる。

金属のように自由電荷がある場合は、表面電荷の集団振動(表面プラズモン)が存在できるが(図3)、この集団振動が電磁波と結合して周波数 ω で固有振動する系(表面プラズモンポラリトン)をつくるのが可能となる。式(24)は、この表面プラズモンポラリトンの分散関係を表している。媒質1と媒質2がプラズマと誘電体(真空を含む)の場合は、プラズマ表面波の分散関係に一致する[2]。また、この式は自由電荷によるプラズモンの場合に限らず、表面ポラリトンの一般的な分散関係でもある[1]。

表面プラズモンの分散関係を表す式(24)から、伝搬方向

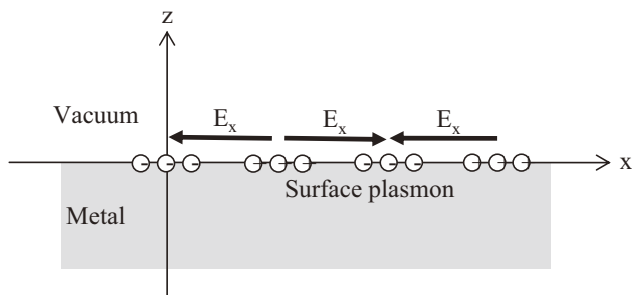


図3 表面電荷の集団振動(表面プラズモン)。

の波数を求めると、

$$R(k_x) = \frac{\omega}{c} R \left(\sqrt{\frac{\hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2}{\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2}} \right) \quad (25)$$

となる。但し、 $\hat{\epsilon}_j$ は ϵ_0 で規格化した誘電率で、 $R(\)$ は実数部を取り出す関数を表す。この式から、表面プラズモンの分散関係と真空中を伝搬する光の分散関係 $k = \omega/c$ とは一致しないことがわかる(図4)。すなわち、物質の表面に直接光を当てても表面プラズモンを励起することはできない。そこで、光が全反射する時にできるエバネッセント波を用いて表面プラズモンを励起する場合を考えてみる。光が入射する側の媒質の屈折率を n 、入射角を θ とすれば、エバネッセント波の波数ベクトルの x 成分(エバネッセント波の分散関係)は

$$k_x = \frac{\omega}{c} n \sin \theta \quad (26)$$

となる。したがって、入射角を適当に選ぶことによって、エバネッセント波の分散関係と表面プラズモンの分散関係とを一致させることができる。この場合の入射角は

$$\sin \theta = \frac{1}{n} R \left(\sqrt{\frac{\hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2}{\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2}} \right) \quad (27)$$

で与えられる。但し、ここで ϵ_1 と ϵ_2 は、金属と真空の誘電率を表す。この式が金属と真空の境界面で表面プラズモンを励起するための共鳴条件となる。

最初に、エバネッセント波によって表面プラズモンを励起したのはオットで、プリズムを用いた全反射によってエバネッセント波を発生させ、このプリズムの反射面のすぐ近くに金属面を配置する方式(この方式をオット配置と呼ぶ。図5(a)を参照)で実験を行っている[4]。その後は、金属の薄膜をプリズムの反射面に直接蒸着したものを用いて、より簡便な方式(この方式をクレッチマン配置と呼ぶ。図5(b)を参照)で実験が行われるようになった[5]。クレッチマン配置では、光の入射側からプリズム(ガラス)、金属、大気と3つの媒質があり、複数の境界面が存在することになる。したがって、1つの境界面だけを考えた場合

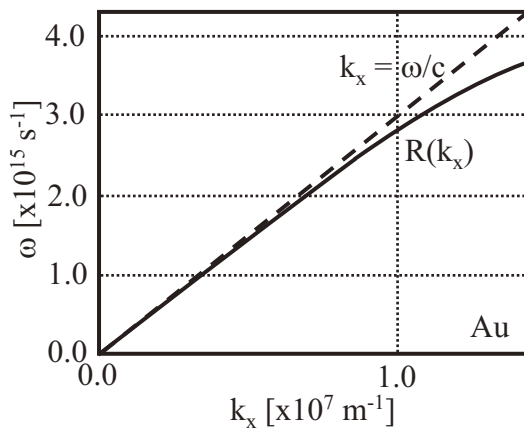


図4 表面プラズモンの分散関係(例として、金と真空の境界面での値を示した)。

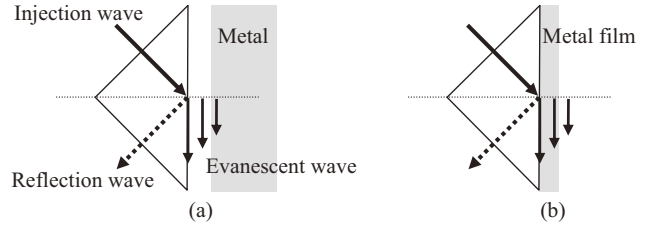


図5 オット配置(a)とクレッチマン配置(b)。

の表面プラズモンの分散関係(24)は正確でない。

3. 多波干渉の理論

3.1 多波干渉による反射と透過

クレッチマン配置の場合からもわかるように、実際の実験系においては複数の境界面が存在することになる。ここでは、より一般的な場合として、 N 層の境界面(したがって $N+1$ 層の媒質)を考える。第 j 番目の境界面については、 j 番目の媒質からの入射波、 j 番目の媒質への反射波、 $j+1$ 番目の媒質への透過波、 $j+1$ 番目の媒質から帰ってくる反射波の4つが存在する(図6)。それぞれの波の磁場の y 成分を

$$H_j^i = b_j^i \exp i(k_{xj}x + k_{zj}z - \omega t) \quad (28)$$

$$H_j^r = b_j^r \exp i(k_{xj}x - k_{zj}z - \omega t) \quad (29)$$

$$H_{j+1}^t = b_{j+1}^t \exp i(k_{xj+1}x + k_{zj+1}z - \omega t) \quad (30)$$

$$H_{j+1}^R = b_{j+1}^R \exp i(k_{xj+1}x - k_{zj+1}z - \omega t) \quad (31)$$

とする。ここでは、第 j 番目の境界面の位置を $z=0$ とし、4つの波の境界面での振幅強度を b_j^i 、 b_j^r 、 b_{j+1}^t 、 b_{j+1}^R とした。また、 k_{xj} と k_{zj} は j 番目の媒質における波数ベクトルの x 成分と z 成分である。

磁場に対する境界条件の式(4)より境界の両面において磁場の y 成分は等しくなる。したがって、

$$(b_j^i + b_j^r) e^{ik_{xj}x} = (b_{j+1}^t + b_{j+1}^R) e^{ik_{xj+1}x} \quad (32)$$

である。境界の両面において位相は連続であることから、上式の位相項は一致しなければならない。このことから、一般化されたスネルの法則

$$k_{xj} = k_{xj+1} \quad (33)$$

が得られ、磁場についての境界条件は

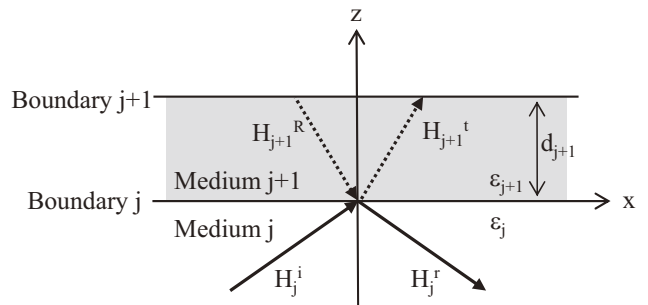


図6 第 j 番目の境界面における4つの波。

$$b_j^i + b_j^r = b_{j+1}^t + b_{j+1}^R \quad (34)$$

となる。また、電場に対する境界条件の式(3)より境界の両面において電場の x 成分は等しくなる。式(2)から得られる電場と磁場の関係を用いて、この条件を書くと、

$$\frac{k_{zj}}{\varepsilon_j \omega} (b_j^i - b_j^r) = \frac{k_{zj+1}}{\varepsilon_{j+1} \omega} (b_{j+1}^t - b_{j+1}^R) \quad (35)$$

となる。媒質 $j+1$ の厚みを d_{j+1} とした場合、第 $j+1$ 番目の境界面での入射波と反射波は、

$$H_{j+1}^i = b_{j+1}^i \exp i[k_{xj+1}x + k_{zj+1}(z - d_{j+1}) - \omega t] \quad (36)$$

$$H_{j+1}^r = b_{j+1}^r \exp i[k_{xj+1}x - k_{zj+1}(z - d_{j+1}) - \omega t] \quad (37)$$

と書ける。これらの式を(30)および(31)と比較すると、

$$b_{j+1}^t = b_{j+1}^i e^{-ik_{zj+1}d_{j+1}} \quad (38)$$

$$b_{j+1}^R = b_{j+1}^r e^{ik_{zj+1}d_{j+1}} \quad (39)$$

という関係が得られる。この関係を用いて境界条件の式(34)および(35)を整理すると、

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \alpha_j & -\alpha_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_j^i \\ b_j^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\delta_{j+1}} & e^{i\delta_{j+1}} \\ \alpha_{j+1} e^{-i\delta_{j+1}} & -\alpha_{j+1} e^{i\delta_{j+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{j+1}^i \\ b_{j+1}^r \end{pmatrix} \quad (40)$$

となる。但し、 $\alpha_j = k_{zj}/\varepsilon_j$ 、 $\delta_j = k_{zj}d_j$ と置いた。第 j 番目の境界面での振幅反射率と振幅透過率は

$$r_j = \frac{\alpha_j - \alpha_{j+1}}{\alpha_j + \alpha_{j+1}} \quad (41)$$

$$t_j = \frac{2\alpha_j}{\alpha_j + \alpha_{j+1}} \quad (42)$$

で与えられる。これらの式を用いて、式(40)を使いやすい形に書き直すと、

$$\begin{pmatrix} b_j^i \\ b_j^r \end{pmatrix} = \frac{1}{t_j e^{i\delta_{j+1}}} \begin{pmatrix} 1 & r_j e^{2i\delta_{j+1}} \\ r_j & e^{2i\delta_{j+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{j+1}^i \\ b_{j+1}^r \end{pmatrix} \equiv \mathbf{M}_j \begin{pmatrix} b_{j+1}^i \\ b_{j+1}^r \end{pmatrix} \quad (43)$$

と書ける。ここで定義した行列 \mathbf{M}_j は $j=1$ から $N-1$ 番目の境界面に対するものであり、

$$\begin{pmatrix} b_1^i \\ b_1^r \end{pmatrix} = \mathbf{M}_1 \mathbf{M}_2 \cdots \mathbf{M}_{N-1} \begin{pmatrix} b_N^i \\ b_N^r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_N^i \\ b_N^r \end{pmatrix} \quad (44)$$

となる。最終の境界面(第 N 番目の境界面)においては、帰ってくる反射波はないので、最終面の境界条件は

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \alpha_N & -\alpha_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_N^i \\ b_N^r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha_{N+1} \end{pmatrix} b_{N+1}^t \quad (45)$$

である。これも書き直して、

$$\begin{pmatrix} b_N^i \\ b_N^r \end{pmatrix} = \frac{1}{t_N} \begin{pmatrix} 1 \\ r_N \end{pmatrix} b_{N+1}^t \quad (46)$$

となる。式(44)および(46)から、磁場の振幅強度の反射率、および、透過率は

$$\frac{b_1^r}{b_1^i} = \frac{m_{21} + m_{22}r_N}{m_{11} + m_{12}r_N} \quad (47)$$

$$\frac{b_{N+1}^t}{b_1^i} = \frac{t_N}{m_{11} + m_{12}r_N} \quad (48)$$

で与えられる。

3.2 多波干渉の分散関係

複数の境界面があって多波干渉する場合は、式(47)の特異点、つまり、分母がゼロとなる条件

$$m_{11} + m_{12}r_N = 0 \quad (49)$$

が共鳴条件(表面プラズモン共鳴の分散関係)となる。この条件は、1つの境界面に対する共鳴条件(23)に比べてかなり複雑な式になる。各媒質の厚みと誘電率が与えられている場合は、式(49)における未知パラメータは k_x と k_{zj} である。この2つのパラメータは、式(22)の関係にあるので、この関係を用いて k_{zj} を消してしまえば、結局、式(49)の未知パラメータは k_x だけになる。解析的な解を求めることは困難であるが、数値計算すれば容易に k_x を求めることができる。したがって、周波数 ω に対して式(49)から k_x を求めれば、表面プラズモン共鳴の正確な分散関係が得られる。

単層膜のように2つの境界面を持つ場合は、

$$1 + r_1 r_2 e^{2i\delta_2} = 0 \quad (50)$$

が共鳴条件となる。この式を、式(41)を用いて書き直すと

$$(\alpha_1 + \alpha_2)(\alpha_2 + \alpha_3) + (\alpha_1 - \alpha_2)(\alpha_2 - \alpha_3) e^{2i\delta_2} = 0 \quad (51)$$

となる。この式は、媒質2の厚みをゼロにすれば($\delta_2 = 0$)、 $\alpha_1 + \alpha_3 = 0$ となり、1つの境界面の共鳴条件に一致する。プリズムに金属膜をつけただけの単純なクレッチマン配置では、この単層膜の共鳴条件(51)から分散関係を求めればよい。

3.3 クレッチマン配置の例

ここでは、表面プラズモン共鳴に最も広く用いられているクレッチマン配置を例にして、多波干渉の理論から得られた一般的な分散関係を考察する。単純なクレッチマン配置では、プリズム上に金属薄膜を蒸着したものをを用いるので、光を入射する側からガラス、金属、大気という3つの媒質が存在することになる。光は全反射条件を満たす角度でプリズム側から入射し、この時にできるエバネッセント波によって金属と大気の境界面上に表面プラズモンを励起する(ガラスと金属の間にも境界面は存在するが、表面プラズモンが励起される条件は満たしていない)。式(10)からわかるように、表面波が存在するためには2つの媒質の誘電率の符号が逆になっていなければならない。一般に、金属やプラズマのように自由電子を持つ物質の誘電率は Drude の式

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (52)$$

で与えられる[9]。但し、 ω_p および γ_0 は、プラズマ周波数

および自由電子に対する平均散乱周波数を表す。この式から、プラズマ周波数以下の周波数領域では誘電率が負になることがわかる。例として、金の場合の光学定数（屈折率 n と吸収係数 κ ）を示した（図7）[11]。誘電率の実数部は $n^2 - \kappa^2$ で与えられるので、図示した 500 nm から 1000 nm の波長領域では負の符号を持つことになる。

ここでは、BK7 と呼ばれる光学ガラス（屈折率は 1.51）に厚さ 45 ミクロンの金薄膜をつけた場合の反射率の入射角依存性を示す（図8）。光の波長はヘリウムネオンレーザー（632.8 nm）とチタンサファイアレーザー（800.0 nm）の場合である。波長 632.8 nm と 800.0 nm での屈折率，吸収係数は，それぞれ $n = 0.173$ ， $\kappa = 3.422$ と $n = 0.165$ ， $\kappa = 4.902$ として計算した。図の縦軸は，光強度の反射率であり，振幅強度の反射率を表す式(47)の2乗を計算したものである。

全反射条件を満たす臨界角度は 41.5 度程度であり，いずれの波長の場合でもこの角度で変曲点を見ることができる。全反射の臨界角度より大きい入射角でも反射率が 1 より小さくなっているのは金による吸収のためである。2つの波長のいずれの場合も，明確な反射率の極小値を観測することができる（波長 632.8 nm の場合は 43.8 度，波長 800.0 nm の場合は 42.6 度のところ）。この極小値は表面プラズモンの共鳴条件に一致している。このことを確認するため，単層膜の式(51)から得られる分散関係とエバネッセント波の分散関係（式(26)）が一致する入射角（共鳴条件を満た

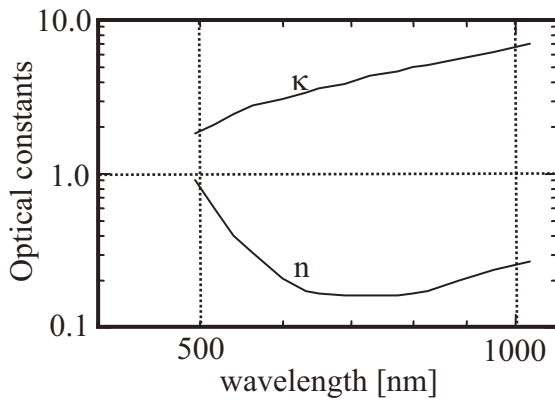


図7 金の光学定数（屈折率と吸収係数）。

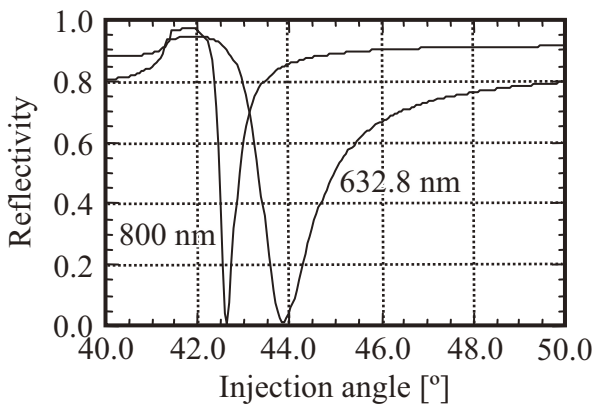


図8 厚さ45ミクロンの金薄膜をつけた場合の反射率の入射角依存性。

す入射角) を計算した。横軸に波長をとり，縦軸にこの入射角をとった図を示す（図9）。図8において反射率が極小値になる角度と図9に示した入射角が一致していることがわかる。共鳴条件を満たす場合，入射波のエネルギーは表面プラズモンを励起するのに使われてしまって，反射波のエネルギーがほとんどなくなってしまったと理解することができる。ここでは，単層膜の式(51)を用いて表面プラズモンの分散関係を計算したので，プリズムの影響，および，金の膜厚が有限である影響を含めた値になっている。しかしながら，この共鳴条件を満たす入射角については，単層膜の式(51)の代わりに1つの境界面だけを考えた式(24)を用いて計算してもほとんど変わらない。

表面プラズモンは，境界面に局在する波であるから， z 方向には指数関数的に減衰する（図10）。このことは，前述した表面波の考察においても式(8)，(9)で明らかにした。 z 方向の減衰距離（光強度が $1/e$ になる距離）は $1/2I(k_z)$ で定義される。但し， $I(\)$ は虚数部を取り出す関数である。同様に， x 方向の減衰距離は $1/2I(k_x)$ で定義される。

波数ベクトルと誘電率の関係を表す式(22)および1つの境界面だけ考えた分散関係(24)を用いて，これらの減衰距離を求めると

$$\frac{1}{2I(k_x)} = \frac{c}{2\omega} \left[I \left(\sqrt{\frac{\hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2}{\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2}} \right) \right]^{-1} \tag{53}$$

$$\frac{1}{2I(k_{z1})} = \frac{c}{2\omega} \left[I \left(\sqrt{\frac{\hat{\epsilon}_1^2}{\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_2}} \right) \right]^{-1} \tag{54}$$

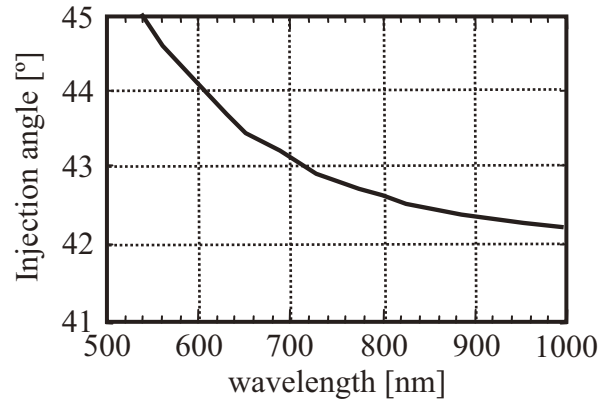


図9 表面プラズモンの共鳴条件を満たす入射角。

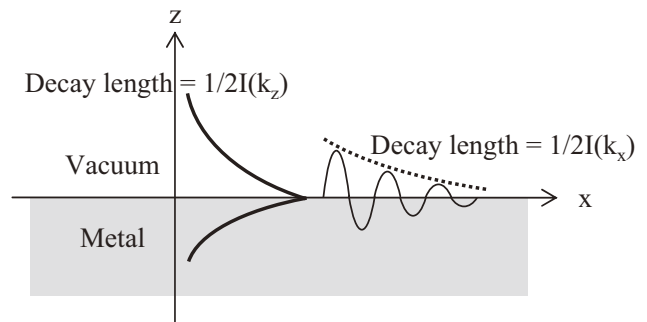


図10 表面プラズモンの減衰距離。

$$\frac{1}{2I(k_{z2})} = \frac{c}{2\omega} \left[I \left(\sqrt{\frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \right) \right]^{-1} \quad (55)$$

を得る．例として，金と真空の境界面における波長 800 nm の場合の値を計算すると， x 方向の減衰距離は 42.7 μm ，金側の z 方向の減衰距離は 12.7 nm，真空側の z 方向の減衰距離は 306 nm となる． x 方向の減衰距離は表面プラズモンを応用する上で重要な物理量である．特に，後述するような表面プラズモンを用いたイメージング測定においては，空間分解能を決定する値である [12]．クレッチマン配置の場合，これらの減衰距離を正確に求めるためには，1つの境界面だけ考えた式 (24) の代わりに単層膜の式 (51) を用いて計算する必要がある．波長 800 nm で金の膜厚が 45 nm のクレッチマン配置の場合，単層膜の式 (51) を用いて計算した x 方向の減衰距離は 17.6 μm となる．この値は式 (53) から得られた値の半分以下である．このことは，この共鳴条件を満たす入射角が単層膜の式 (51)，および，1つの境界面だけ考えた式 (24) のいずれを用いても変わらなかったことと大きく異なる．

4. 表面プラズモン共鳴の応用例

バイオセンサーに代表されるように，表面プラズモン共鳴を用いた様々な測定法が実用化されている．これらのほとんどがプリズムに金属薄膜を蒸着したクレッチマン配置を用いている．この場合，金属膜の外側（プリズムと反対側）の媒質の誘電率に対して共鳴条件が極めて敏感であることを利用している．例えば，金属膜の外側に局所的に誘電率の異なる物質が付着した場合（あるいは，局所的に誘電率が変化した場合），その部分だけ共鳴条件がずれるため，反射率の変化が生じる．プリズム側から入射するプローブ光の面積が，その変化の生じた領域の面積より十分大きければ，プローブ光の反射率の変化として 2次元分布を測定することができる．これが，表面プラズモン共鳴を用いた 2次元イメージング（SPR イメージングとも呼ばれている）の原理である（図11）．SPR イメージングの時間分解能はプローブ光のパルス幅で決まる．したがって，ピコ秒，あるいは，フェムト秒の超短パルスレーザーを用いれば，極めて高い時間分解能を得ることが可能である [13]．また，空間分解能はプローブ光の光学系と表面プラズモンの伝搬方向（ここでは x 方向）の減衰距離で決まる [14]．前述したように，この減衰距離は金属膜の厚みや金属膜の外側にある物質の誘電率に強く依存する [12]．

ここでは，プリズム上に金属薄膜をつけ，さらに，その上に薄い半導体膜をつけた簡易なデバイスを用いて，高時間分解かつ高空間分解で 2次元イメージング測定する応用例を考えてみる．フェムト秒の高時間分解能を得るために，プローブ光としては 100 fs 程度のパルス幅を持つタンサファイアレーザー（中心波長 800 nm，波長幅 10 nm）を用いる．この程度のパルス幅であれば，共鳴条件に対するパルス幅の影響は小さい．光や粒子ビームを励起源（ポンプ）として半導体に照射すると，半導体内の価電子は励起されて伝導電子が生成される．光や粒子ビームの照射量が

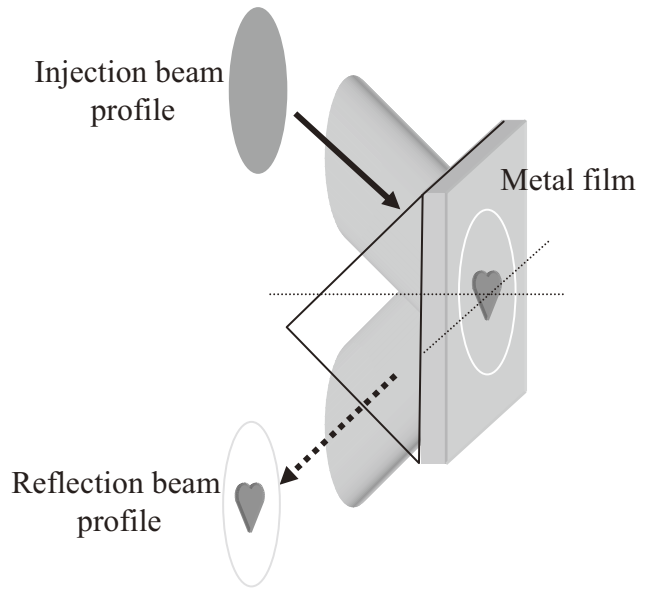


図11 表面プラズモン共鳴を用いた 2次元イメージング．

大きければ，多量の伝導電子が生成されるので，半導体の光学定数も変化する．この光学定数の変化をプローブ光で検出すればよい．この場合，励起源を照射するタイミングに対して，時間遅延をつけたプローブ光で計測すれば，ポンプ&プローブ実験として，光学定数の時間変化を測定することができる．但し，プローブ光によって伝導電子が生成されては困るので，プローブ光の光子エネルギーは，半導体のバンドギャップエネルギーに比べて小さい必要がある．波長 800 nm に相当する光子エネルギーは 1.55 eV なので，バンドギャップエネルギーとしては，2 eV 以上が適当である．図12に，各種半導体のバンドギャップエネルギーと屈折率の関係をまとめた．半導体を光や粒子測定センサーとして用いるためには，ある程度の厚みが必要である．光を対象とする場合は光の侵入距離が，また，粒子を対象とする場合は粒子の飛程（粒子が物質中でエネルギーを損失して止まるまでの平均距離）が半導体の厚みを決めるための目安となる．式 (49) を用いて計算してみると，半導体の屈折率が大きい程，また，半導体膜の厚みが大きい程，共鳴条件を満たす入射角が大きくなることになる．入射角が大きくなると，斜めから入射する影響とし

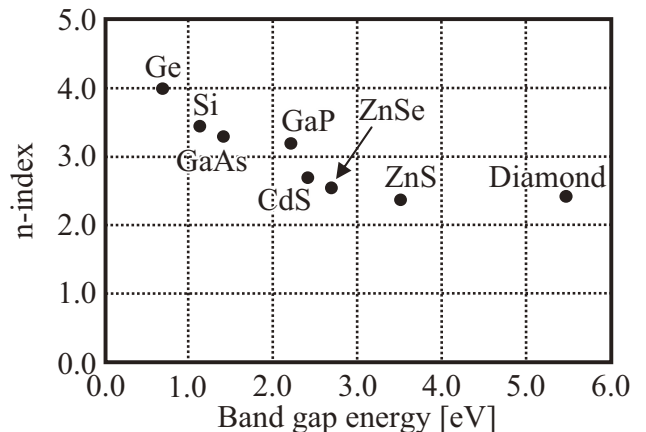


図12 各種半導体のバンドギャップエネルギーと屈折率．

て、観測する光学系の焦点のボケが大きくなる。したがって、半導体の屈折率としては、できるだけ小さいものが多い。

ここでは、金属膜として金を用い、半導体膜として ZnSe (バンドギャップエネルギーは 2.6 eV, 屈折率は 2.51 [15]) を用いることにする。プリズム上に金薄膜だけをつけた場合、その厚みを 45 nm にすれば表面プラズモン共鳴での反射率がほぼゼロになる (図 8)。この場合の共鳴条件を満たす入射角は 42.6 度である。金薄膜の上に ZnSe 薄膜をつけた場合の SPR 曲線 (入射角に対する反射率の依存性) を示す (図 13)。ZnSe 膜の厚さを変えた場合、共鳴条件を満たす入射角は大きく変化するが、いずれの厚さの場合でも反射率はほぼゼロになっている。測定対象とする光や粒子 (ポンプ & プロブ実験におけるポンプ) が入射した領域では、半導体の光学定数に変化し、共鳴条件からずれることになる。したがって、光学定数の変化に対応して反射率が大きくなり、反射率の変化量から光学定数の変化量を評価することができる。

どの程度の反射率変化が生じるかを確かめるため、ZnSe の屈折率を変えて反射率を計算してみた (図 14)。屈折率の変化量として 0.01 程度は容易に検出できると予測される。光や粒子を半導体に照射した場合、半導体内の価電子が励起されて伝導電子が生成される。これによる光学物性の変化は、屈折率だけでなく、吸収係数も変

化する。吸収係数のわずかな変化に対しても、SPR 曲線が大きく変化することがわかっており [16]、測定で得られた SPR 曲線から、屈折率と吸収係数の変化量を同時に評価することも可能である [17]。前述したように、この測定の空間分解能は観測する光学系だけでなく、表面プラズモンが伝搬する方向の減衰距離で決まる。式 (49) を用いて計算してみると、プリズム上に金薄膜だけをつけた場合の減衰距離 17.6 μm に比べて、厚さ 20 nm の ZnSe 薄膜をつけた場合の減衰距離は 4.9 μm となり、かなり短くなることがわかった。したがって、金薄膜だけをつけた場合に比べて、空間分解能を大幅に改善することができると考えられる。

近年、フェムト秒オーダーのパルス幅を持つ高強度レーザーの発展にともなって、レーザー励起型の新しい X 線源や粒子源が注目されている。また、次世代の放射光源として、100 fs 以下のパルス幅を持つ X 線自由電子レーザーの開発が進められている。これらは、従来にない超短パルスの量子ビームとして、新たな応用分野を開拓しつつある。ここで紹介した 2 次元イメージング測定法は、こうした超短パルスの量子ビームに対する計測手法として様々な応用が期待できる。

5. まとめ

表面プラズモンについて、マックスウェル方程式を用いた表面波の考察から出発して、電磁気学的な観点からの基礎を明らかにした。さらに、多波干渉理論を用いて複数の境界面がある場合の表面プラズモンの一般的な共鳴条件 (分散関係) を求めた。表面プラズモンが存在できるのは、磁場が横波である TM モードの場合だけであり、TM モードの電磁波を入射した場合、振幅反射率の特異点 (分母がゼロになる点) が表面プラズモンの共鳴条件を与える。表面プラズモンが伝搬する方向の減衰距離の例からもわかるように、実際の実験系に見られるような複数の境界面がある場合は、多波干渉理論から得られた正確な分散関係が実用的にも重要な知見を与える。物理的には、表面プラズモンとプラズマ表面波は同じものであり (両者の波の分散関係は全く同一のものになる)、ここでの拙い解説が、表面プラズモンの応用分野だけでなく、プラズマ表面波の応用においても役立つことを期待したい。

参考文献

- [1] 塚田 捷: 表面の電子励起 (丸善, 1996).
- [2] N.A. Krall and A.W. Trivelpiece, *Principles of Plasma Physics* (McGraw-Hill Inc., 1973).
- [3] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* (Springer-Verlag, 1988).
- [4] A. Otto, *Z. Phys.* **216**, 398 (1968).
- [5] E. Kretschmann, *Z. Phys.* **241**, 313 (1971).
- [6] 栗原一嘉, 鈴木孝治: *ぶんせき* **4**, 161 (2002).
- [7] 林真至: *応用物理* **71**, 705 (2002).
- [8] 永津雅章, 菅井秀郎: *プラズマ・核融合学会誌* **74**, 479 (1998).
- [9] 鶴田匡夫: *応用光学 I, II* (培風館, 1990).
- [10] 宮本健郎: *光学入門* (岩波書店, 1995).

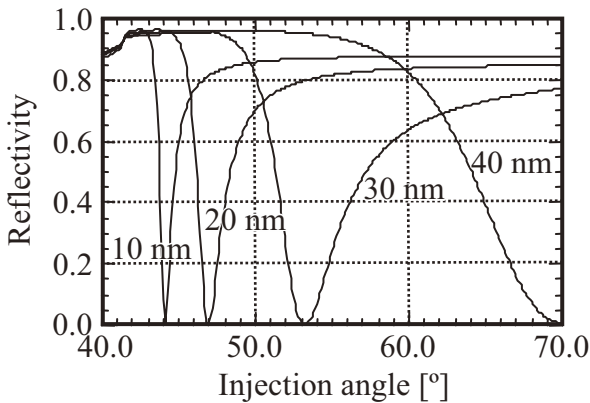


図 13 プリズム上に金 (厚さ 45 nm) と ZnSe 膜 (厚さ 10–40 nm) を蒸着した場合の SPR 曲線。

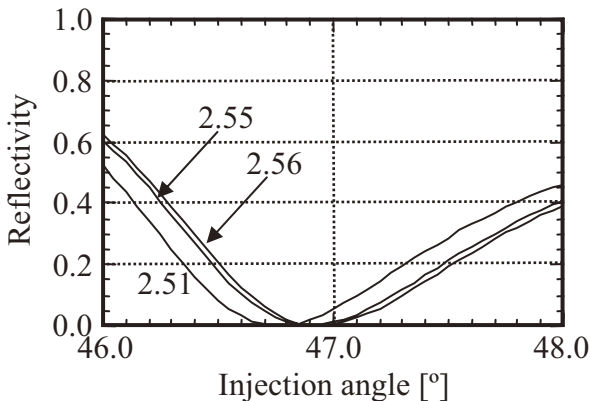


図 14 屈折率を変化した場合の SPR カーブ (ZnSe の厚さ 20 nm)。

- [11] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press Inc., 1985).
- [12] B. Rothenhauser and W. Knoll, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1401 (1988).
- [13] A. Devizis, V. Vaicikauskas and V. Gulbinas, *Appl. Opt.* **45**, 2535 (2006).
- [14] C.E.H. Berger, R.P.H. Kooyman and J. Greve, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2829 (1994).
- [15] 工藤恵栄：基礎物性図表（共立出版，1972）。
- [16] H. Kano and S. Kawata, *Appl. Opt.* **33**, 5166 (1994).
- [17] K. Kurihara and K. Suzuki, *Anal. Chem.* **74**, 696 (2002).

用語解説

プラズモン

固体中での自由電荷（電子）の集団振動のことであり、フォノンなどと同様に量子力学的な準粒子と見なす場合の呼び名である。但し、量子力学的な観点でなくてもプラズモンという呼び名は一般的に使われている。バルクでのプラズモンは自由電荷の疎密波（縦波）であるが、表面では境界条件を満足するために別の振動モードが存在する。この表面固有の振動モードを表面プラズモンという。

ポラリトン

プラズモンやフォノンのような固体中での集団振動を素励起と呼び、素励起が電磁波と結合した系をポラリトンと呼ぶ。外部から与えた電磁波によってプラズモンを励起する場合、自由電荷の振動ともなって電磁波の振動が誘起される。この電磁波の振動は、電荷の振動に影響するため、両者の振動が結合したプラズモンポラリトンをつくることになる。表面プラズモンが電磁波と結合した系は表面プラズモンポラリトンと呼ばれる。

表面プラズモン共鳴

電磁波で表面プラズモンを励起するためには、電磁波の位相速度が表面プラズモンの位相速度に一致しなければならない。しかし、通常の媒質を伝搬する電磁波を物質表面に入射しても、両者の位相速度が一致するような条件は得られない。電磁波が境界面で全反射する時に発生するエバネッセント波を用いると、その位相速度を表面プラズモンの位相速度に一致させることができる。この場合、表面プラズモンを共鳴的に励起することができるため、表面プラズモン共鳴（SPR）と呼ばれている。

SPR 曲線

境界面へ電磁波を入射して全反射させた時に発生するエバネッセント波を用いて表面プラズモンを励起する場合、ある入射角の時だけエバネッセント波の位相速度と表面プラズモンの位相速度が一致する（共鳴条件）。この共鳴条件は、入射した電磁波の反射率が極小値になる角度として観測することができる。こうした反射率の入射角依存性は、表面プラズモン特性を最も良く表すものであり、SPR 曲線と呼ばれる。

エバネッセント波

屈折率の異なる2つの媒質の境界面に対して、屈折率の大きな媒質側から臨界角以上の入射角で電磁波を入射した場合に全反射が起きる（媒質による吸収がなければ、反射率は1になる）。全反射した場合、境界面近傍で屈折率の小さな媒質側にしみ出した電磁場が発生する。この電磁場は、境界面に沿って伝搬する波であるが、境界面に垂直な方向には急激に減衰するため、エバネッセント波と呼ばれる。

多波干渉

1つの境界面に電磁波を入射した場合、入射した波は反射波と透過波（屈折波）に分かれる。複数の境界面が存在する場合は、ある境界面に対して、その前後の境界面から来る反射波や透過波が存在するため、それらすべての波の干渉を考慮する必要がある。こうした考え方を多波干渉と呼ぶ。



ながしま けいすけ
永島 圭介

昭和60年東京大学卒業，工学博士。主な研究分野は、光学、プラズマ物理学。磁気閉じ込めプラズマ（トカマク）の研究を経て、現在はレーザープラズマ応用の研究を主にしています。最近、短パルスレーザーを用いた表面プラズモンや表面非線形現象にも興味をもっています。