

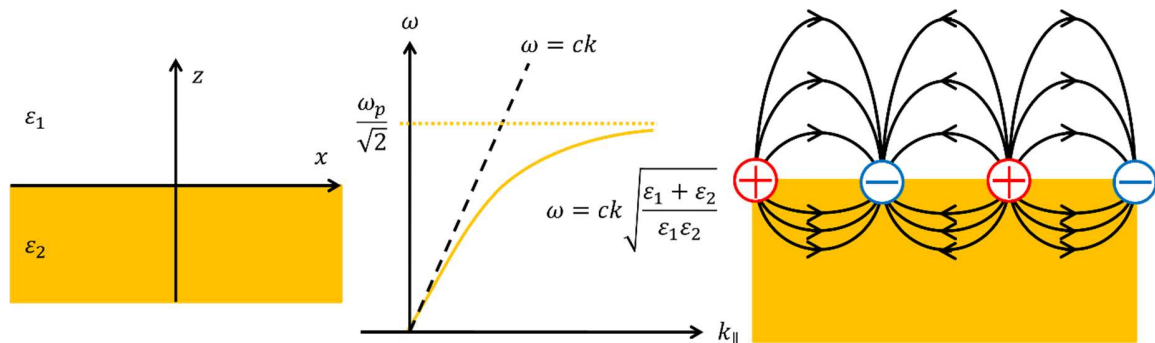
7 プラズモニクス

プラズモンとは

プラズモンとは、電子の集団振動を準粒子として量子化したものである。例えば金属中に存在する多くの自由電子が特定の周波数と波数をもって振動し波を形成するとこれがプラズモンである。ナノフォトニクスにおいてプラズモンが出現するのはほとんどの場合、金属と空気（誘電体）の界面である。このように表面に存在するプラズモンは表面プラズモンと呼ばれる。このプラズモンを用いた研究分野は現在では「プラズモニクス」と呼ばれ、物理・化学・医学など広い分野にわたって盛んに研究が行われている。プラズモンは、電子の集団であるため電子よりも大きなサイズスケールをもつ一方、光の波長に比べると小さいサイズをもつ。つまり、ナノ以下の電子と、数百ナノ程度の光のちょうど中間的なサイズスケールをもっており、エレクトロニクスとフォトニクスをつなぐ領域と言える。表面プラズモンは、伝搬型と局在型に大別されるが、まずは解析的な取り扱いが容易な伝搬型について述べた後、局在型、そして両方の側面をもつプラズモニック結晶について説明する。

表面プラズモンポラリトン

プラズモンの理解を深めるために、比較的簡単に解析解が得られる伝搬型の表面プラズモンポラリトン（Surface Plasmon Polariton: SPP）について説明する。表面プラズモンは通常、金属表面に光を入射するだけでは励起することができないが、後に述べるように全反射減衰法などを用いることで、光による励起が可能である。電磁波によって励起された表面プラズモンは光との連成波であるポラリトン状態になっており、表面プラズモンポラリトンと呼ばれる。一般に、表面プラズモンと呼ぶ場合でも表面プラズモンポラリトンを指すことが多い。本書でも、これらを特に区別することはせず、以後単に表面プラズモンと呼ぶことにする。



まず、最も単純な単一界面で表面プラズモンが存在する条件と分散関係を導き、その基本的性質について見ていく。表面プラズモンの分散関係は Maxwell 方程式と境界条件を用い、界面に局在する解を仮定することで導くことができる。座標を図のようにとる。表面プラズモンは TM 波（磁場が入射面に対して垂直）であるため、ここでは TM 波を考える。（この理由については後で述べる。） Maxwell 方程式

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\end{aligned}$$

から導かれる波動方程式は

$$\Delta \mathbf{H} = \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2}$$

となる。これ以降、電場と磁場は周波数 ω で振動する調和振動解を仮定する。界面に局在（界面から離れるにつれ減衰）し、 x 軸方向に伝搬する解を考えると磁場は

$$\begin{aligned}\mathbf{H} &= (0, H_y, 0) \\ H_y &= \begin{cases} H_0 \exp [i(k_x x - \omega t) - \beta_1 z] & z > 0 \\ H_0 \exp [i(k_x x - \omega t) + \beta_2 z] & z < 0 \end{cases}\end{aligned}$$

と書くことができる。ここで β_1, β_2 はそれぞれの媒質内における z 方向への減衰定数である。

ここでは TM モードを考えているので、磁場ベクトルは y 成分のみをもつ。電場は

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= (E_x, 0, E_z) \\ E_x &= \frac{1}{i\varepsilon_0\varepsilon_i\omega} \frac{\partial H_y}{\partial z} = \frac{1}{i\varepsilon_0\omega} \begin{cases} \frac{\beta_1}{\varepsilon_1} H_y & z > 0 \\ -\frac{\beta_2}{\varepsilon_2} H_y & z < 0 \end{cases}\end{aligned}$$

となる。境界条件より各媒質内での電場の接線成分 (x 成分) は界面で等しくなくてはならないので

$$\frac{\beta_1}{\varepsilon_1} = -\frac{\beta_2}{\varepsilon_2}$$

が導かれる。上式が表面プラズモンが存在するための条件式である。見て分かるように、界面を構成する各媒質の誘電率は、互いに異符号でなければならない。そのため、誘電率が負の金属と誘電率が正の誘電体界面では表面プラズモンが存在できる。

各媒質中での分散関係は

$$k_x^2 - \beta_1^2 = \frac{\epsilon_1}{c^2} \omega^2$$

$$k_x^2 - \beta_2^2 = \frac{\epsilon_2}{c^2} \omega^2$$

であり、これらの分散関係と表面プラズモンの存在条件を組み合わせることにより表面プラズモンの分散関係

$$k_x^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$$

を得ることができる。ここで空気 $\epsilon_1 = 1$ とドルーデ型の誘電率

$$\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

をもつ理想的な金属の界面を考えると、分散関係は図のようになる。表面プラズモンの分散関係は（空気の）ライトラインの下にあり、波数が大きくなると周波数が $\omega_p/\sqrt{2}$ に漸近している。表面プラズモンを励起するためには、分散関係がライトラインと交点をもたなければならないため、空気側から光を入射しても表面プラズモンを励起できないことがわかる。また、周波数の低いところではライトラインに近くより光に近い状態であり、漸近しているところでは巨大な波数（短い波長）をもちより電子に近い性質をもっている。波長が短くなるということは、表面プラズモンは、自由空間の光よりも小さな領域に閉じ込めることが可能ということを意味している。また、表面プラズモンの電場分布は図のようになっており、表面に電荷の偏りが縦波として伝搬する。

表面プラズモンの分散関係から界面方向の波数を知ることができるが、金属に損失（ロス）がある場合は、界面方向の波数が複素数になる。この場合、実部は分散関係を与えるが、虚部は界面方向に進む際の減衰を表す。表面プラズモンの振幅が $1/e$ になる距離を伝搬長と呼び、 $1/\text{Im}(k_x)$ で定義され、減衰の度合いを表す指標として用いられる。この伝搬長が長ければ長いほど、表面プラズモンが減衰せずに長い距離を伝搬することができる。

最後に TE 波について考える。TE 波の場合も TM 波の場合と同様にして表面プラズモンの存在条件を導くことができ

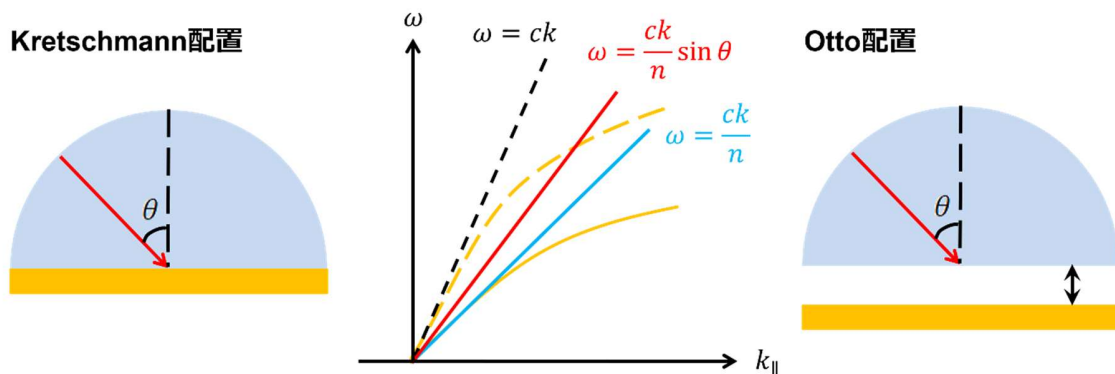
$$\frac{\beta_1}{\mu_1} = -\frac{\beta_2}{\mu_2}$$

となる。一般に光学領域では自然界に存在する物質の透磁率は1であるために、式(2.1.12)を満たすことができない。これが表面プラズモンが TM 波である理由である。ただし、透磁率が負の値を取るような状況では、表面波が存在し得る。

本項では表面プラズモンを理論的に導出したが、上述の議論は表面プラズモンに限らず、一般の表面波についても成り立つ。むしろ、誘電率が負になる要因がプラズモンである場合に、その表面波を表面プラズモンと呼ぶという方が正確である。誘電率が負になる要因がフォノンであれば、表面フォノンポラリトンと呼ばれる表面波に対応する。

表面プラズモンの励起

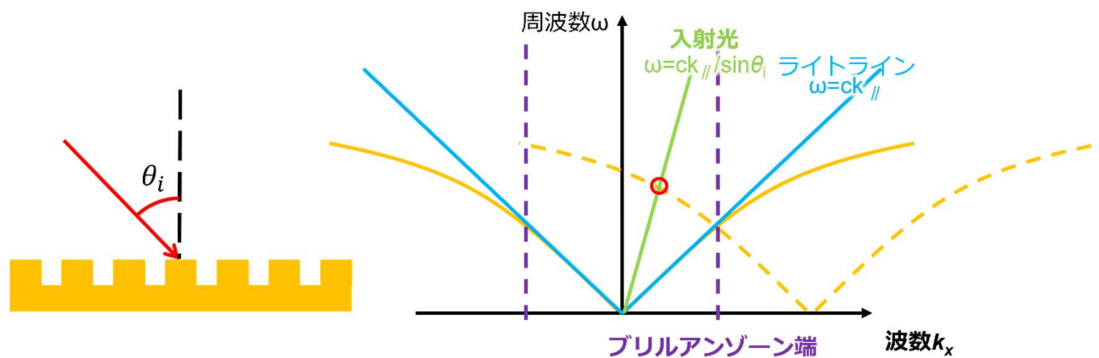
前述したように、表面プラズモンは金属表面に平面波を入射するだけでは励起できない。しかし、簡単な工夫によって表面プラズモンを励起できることが知られている。その代表的な方法として、全反射減衰法（ATR 法：Attenuated Total Reflection 法）と回折格子による方法が知られている。



ATR 法の Kretschmann 配置[Zeitschrift für Naturforschung A 23(12), 2135 (1968). Zeitschrift für Physik 241, 313 (1971).]では図のような配置でプリズム側から平面波を入射する事を考える。この状況では、プリズム/金属界面（実線）と、金属/空気界面（破線）のそれぞれにおいて表面プラズモンが存在する。プリズム/金属界面での表面プラズモンはプリズムからの入射波のライトライン（水色）の下にあるため励起できないが、金属/空気界面の表面プラズモンの分散関係は交点をもち、励起可能であることが分かる。これは、プリズムの屈折率が空気よりも大きく、自由空間のライトラインよりもプリズム内のライトラインが傾くためである。このような表面プラズモンの励起において、実際に何が起きているのかを考える。プリズム側から入射した平面波はプリズム-金属界面で全反射される際にエバネッセント波を

生じる。エバネッセント波は、金属膜が十分薄い場合、金属/空気界面の表面プラズモンと結合し、表面プラズモンが励起される。表面プラズモンが励起される場合、入射波のエネルギーの大部分は表面プラズモンに受け渡される。そのため、全反射された平面波は入射波に比べ著しく減衰する。このような理由からこの手法は全反射減衰法と呼ばれる。

ここで紹介した配置は ATR 法の Kretschmann 配置と呼ばれるものである。その他の配置として Otto 配置と呼ばれる配置がある[Zeitschrift für Physik 216, 398 (1968).]. Otto 配置においても基本的な原理は同様であるが、図のようにプリズムと金属膜の距離を制御することで、励起強度を変化させる点が大きな違いである。実際の実験では、プリズムに金属膜が接している系の方が簡便であるため、Kretschmann 配置がよく用いられる。

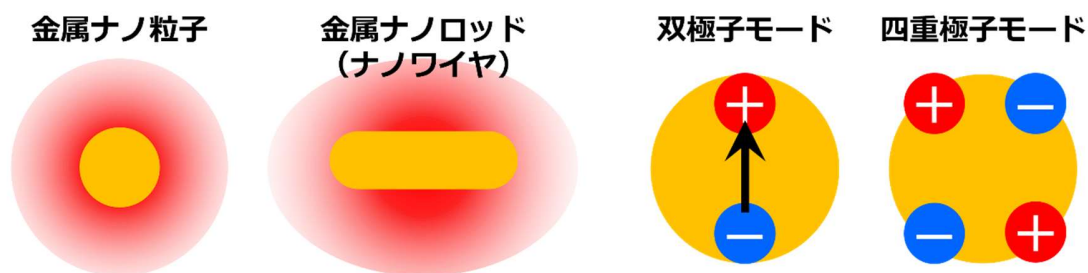


もう一つの代表的な方法は、3章でみたような回折格子による分散関係の折り返しを用いることで表面プラズモンを励起する方法である。図のように金属薄表面に、回折格子のような周期的な凹凸をつくと、表面プラズモンの分散関係が周期性により図のように折り返される。すると、ライトラインの上にモードが出現するため、外からの光入射によって表面プラズモンを励起することができる。この時周期的な変調は、金属そのもので作る以外にも、金属表面上に誘電体でできた周期構造をつくることで同じような分散関係の折り返し構造を得ることができる。このような周期構造の利用は、フォトニック結晶やその金属版であるプラズモニック結晶に通じるアイデアである。

局在型プラズモン

ここまでは、金属表面に現れる伝搬型プラズモンについて考えてきた。一方、金属のナノ粒子やナノ構造では、局在型と呼ばれる表面プラズモンが存在する。伝搬型では、進行方向に並進対称性があるような場合を考えていたため、波数がよい量子数となり、分散関係を描くこと

ができた。一方、局在型では、特定の構造に局在し伝搬しない共鳴モードを考えるため、波数を考えない（考えなくてよい）。そのため、周波数さえ合っていれば外から光を当てるだけで励起できることが多い。局在型の表面プラズモンは、図のような金属ナノ粒子やナノロッドなどのナノ構造で、固有モードとして存在する。局在プラズモンモードは、一種の光共振器であり、プラズモンとして光を閉じ込める作用をもつ。金属ナノ構造に様々なモードが存在するが、最も典型的な局在プラズモンモードは、図のような双極子モードである。電子が偏ることによって、全体として双極子を形成し、それが特定の周波数で振動する。双極子モードは、モードの対称性が奇（odd）であるため（全体として電荷の偏りがある）、放射可能なモードである。このようなモードは光学許容モード（bright mode）と呼ばれる。一方、四重極子モードは、偶（even）の対称性をもつ（全体として電荷の偏りがない）ため、放射しないモードであり、逆に外界からの光入射で励起できない。このようなモードは光学禁制モード（trapped mode, dark mode）とも呼ばれる。



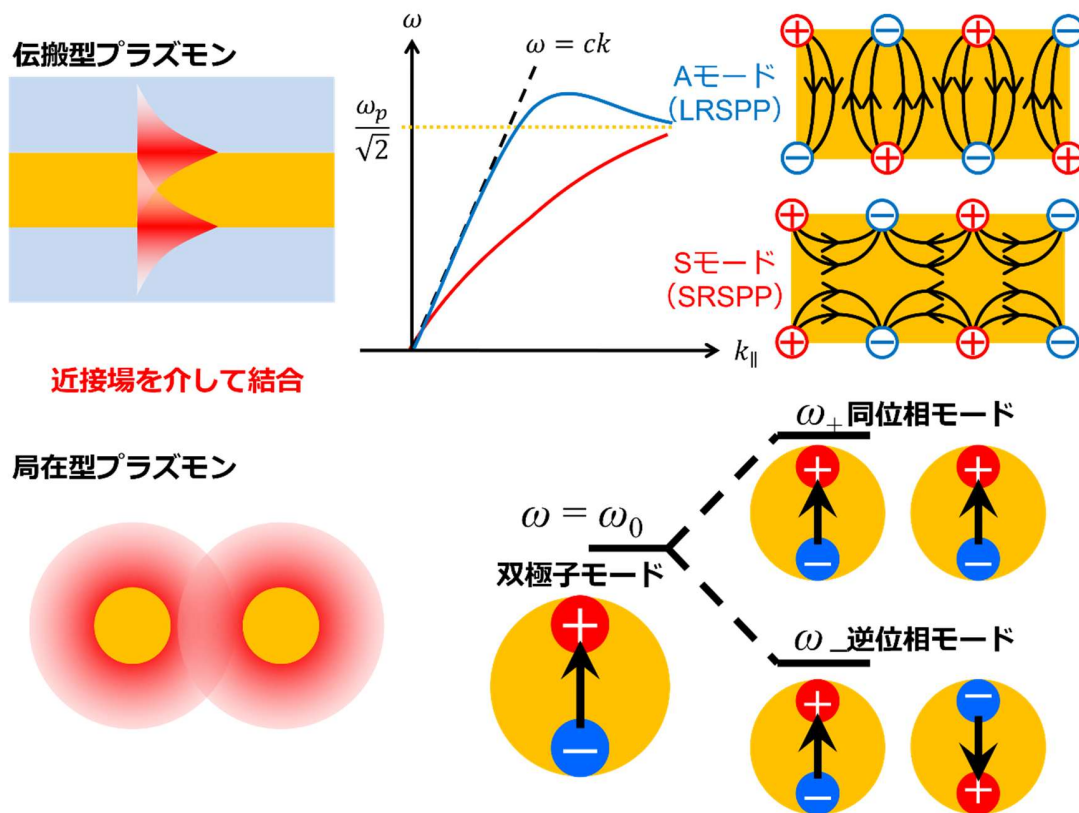
ここで、金属の種類について触れておく。ここまでの図で何となく「金」っぽい色で金属を描いてきたが、プラズモニクスでは非常に頻繁に「金」が用いられる。最も大きな理由として、化学的に安定である（扱いやすい）ことがあげられる。その他にも貴金属（銀など）も用いられる。銀は可視域での吸収が金よりも少ないが、大気中で容易に酸化され特性が悪化してしまうので扱いづらい。青色や紫外のほうまで特性のよいものとしてはアルミニウムがある、こちらにも参加して表面にアルミナ（酸化物）が不働態をつくる。

表面プラズモン間の結合

第5章でふれたように、モード間は近接場や遠方場によって結合する。ここでは表面プラズモン間の近接場による結合について述べる。

金属／誘電体界面が複数存在するような系では、各界面における表面プラズモン間の結合が生じる。もっとも単純な例として、金属薄膜を考える[Phys. Rev. 182, 539 (1969).]. この系は金属／誘電体界面が近接しているため表面プラズモン間の結合が生じ、Symmetric (S) モードと Asymmetric (A) モードの二つのモードに分裂する。ここでは、各界面の電荷の符号が同じ場合をSモード、異符号の場合をAモードと呼ぶことにする（文献によっては定義が異なるので注意されたい）。それぞれの電荷分布をみると、界面同士で電荷が同符号（同位相）、または異符号（逆位相）になっていることがわかる。Aモードでは、誘電体側への電場の染み出しが大きい（分散関係がライトラインに近いことからわかる）、通常の表面プラズモンより長い距離伝搬する。そのため、Aモードは Long Range Surface Plasmon (LRSP : 長距離型表面プラズモン) と呼ばれている。一方、SモードはAモードとは逆に、金属中に電場が多くいるため伝搬長が短い。そのため、Short Range Surface Plasmon (SRSP : 短距離型表面プラズモン) と呼ばれている。

局在プラズモン間の結合については、第5章ですでに取り上げたが、図のように同位相・逆位相モードが形成される。一般に n 個のモードの結合では、 n 個の結合モードが掲載され、その電荷（電磁場）分布は系の対称性から決定される。また、伝搬型と局在型のプラズモンも当然結合することができ、互いにエネルギーを交換することができる。



プラズモニック結晶

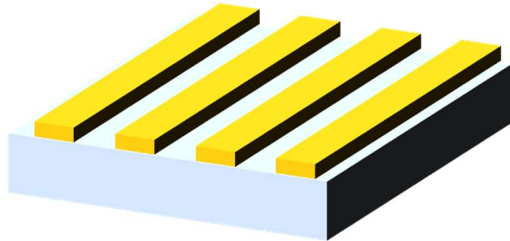
金属におけるプラズモンを用いた研究自体は、フォトニック結晶よりも長い歴史をもつが、フォトニック結晶のアイデアが提案された後に、その金属版であるプラズモニック結晶の研究も盛んになった。プラズモンの励起でみたように、周期構造を用いるとプラズモンの折り返し構造（バンド構造）が形成される。フォトニック結晶と同様に二次元的に周期配列された金属構造は、それに応じたプラズモンバンドを形成する。二次元周期構造では、ユニットセル内の金属構造の自由度が高いため様々なプラズモンバンドが形成可能である。ユニットセルのデザインは、金属構造における局在プラズモンのデザインに相当し、その配列を考えることで伝搬型プラズモンを制御している。そのような点で、プラズモニック結晶は、局在型と伝搬型の両方の特性を有しているといえる。このプラズモニック結晶の研究は、次章のメタマテリアルにおいて、光領域でのメタマテリアルと非常に似た、親和性の高い分野であったため、プラズモニックの研究がメタマテリアルの研究へと移っていく橋渡しになった概念ともいえる。基本的

更新日：2026/04/03

ナノフォトニクスゼミ 森竹勇斗

な物理をフォトニック結晶から援用しながらも、金属であることによる、光閉じ込めや自由電子を活用する研究が行われている。

1次元プラズモニック結晶



2次元プラズモニック結晶

