

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

プラズモニック光学素子の解析と設計

### 2 研究者氏名:

田丸 博晴

### 3 研究のねらい:

現在光機能材料の開拓が精力的に進められており、それによって光の回折限界を下回るサイズの素子も現実的なものとなりつつある。これらの素子を高密度実装するにあたり、外部との光インターフェースには光近接場を用いることが不可欠となる。しかし、現状では光近接場の制御に関しては、微小な金属構造によって、ナノメートルスケールで光が局在し、かつ強大な電場増強効果を生じることが定性的に示されているに留まり、ナノ光学素子として実際のデバイスで使用し得る具体的な設計指針を与えるには全く不十分なままである。

本研究では、実験によって検証された信頼性の高い計算システムをFDTD法を用いて構築し、網羅的な計算を行うことによって、特に金属の局在プラズモンを利用した光学素子について、具体的な構造設計とそのチューニングパラメータを提供することを目的とする。その結果、あたかもレンズを選ぶかのようにナノスケールの光学系を自在に設計できるようになることを目指す。

また、この過程において光近接場の相互作用の理解・モデル化への寄与を行い光近接場を利用した極微量検体検出などへの応用へ繋がる知見を得ることを目指す。

FDTD法はその離散化手法そのものに起因する様々な計算精度の劣化要因が知られているが、時間軸上で過渡応答が計算できるなど現実の問題をシミュレーションする上ではやはり最も期待できる手法であると考えられる。本研究におけるコード開発においては、物理の描像を積極的に計算コードに反映させることを試行し、その結果FDTD法の持つ問題がどの程度解決可能であるか、またその過程でどの程度FDTD法の持つ汎用性・手軽さを維持できるのかといった問題についても十分検討を行いたい。

要約すると、本研究では以下の3点を目標とした。

1. 光-金属系に特化したFDTDプログラムの開発
2. 基礎的構造について実験の解析および検証
3. 網羅的計算とその結果に基づくモデル化

### 4 研究成果:

#### 1) FDTD法におけるプラズマ共鳴現象の計算精度劣化の解析

研究提案の段階で、金のナノロッドについて、FDTD法における網羅的な数値計算と、それを元にした解析的な光散乱モデル、そして実験によるスペクトル計測を詳細に解析することにより、SEMで得られた構造とそのロッドによる光散乱の様子についてそのスペクトルを定量的に説明することに成功していた。

次の段階の候補としては、より複雑な構造を解析する、あるいは、スペクトル形状だけでなく光強度に対する定量的な議論を行なうということが考えられた。世界的には前者によって特異な光学特性を探索する研究が多いようであったが、本研究では後者を扱うこととした。これは、表面増強ラマン散乱(SERS)やプラズモニックメタマテリアルなど、その共鳴の強さによって質的に変わる現象が、世界的に注目されていながらもあまり定量的に議論されていなかったため、我々のこれまでの戦略に従い、簡単なものを正確に扱うことを目指し、選択した。

以上の方針に従い、まずは解析的厳密解の存在する単純な球形粒子について、FDTDの計算精度を調べた。FDTD法はそもそも計算精度に対する数学的保証がないため、元来からその精度検証は経験則によるものであったので、その流儀に従い網羅的に球の計算を行なうこととした。しかし、FDTD法は計算対象を立方メッシュによって離散化するため、球の表面など本質的に滑らかな面を扱うことが出来ない。電波領域のアンテナ問題など、自由空間中での電磁場を興味の対象とする従来のFDTD計算に対し、構造表面のごく近傍に強い電場分布を生じ、その電場分布を問題とするプラズモニックな構造の場合、当然ながら表面直近では解析解とは一致しないことは以前から良く知られていた。

そこで、計算精度の指標を検討した結果、実験的検証の面も考慮し、遠方で実際に観測可能な量である、吸収・散乱・消衰の各光学断面積を元に議論することとし、種々のサイズ・材料・離散化条件を含む計算条件の元で、解析的厳密解への収束性について経験的な条件を求めた。

1. 金属ナノ球の最もエネルギーの低いプラズマ共鳴モードの計算において、正しいスペクトル形状を得るために

は、曲率半径のおおよそ 1/10 以下の離散化メッシュを要する。

2. 散乱断面積を正しく計算するためには、曲率半径のおおよそ 1/20 以下の離散化メッシュを要する。
3. 吸収断面積は離散化メッシュを細かくしても、正しい強度に収束するとは限らない。特に、系が散乱よりも吸収を主とする場合は、真解への収束が悪く、誤差は 50%を越える場合もある。
4. 上述のいずれの条件においても、光学定理である「吸収+散乱=消衰」の関係は満たされる。
5. 高次のモードについても、条件 1 でピーク位置は求まるが、線幅や強度は 1/20 程度の離散化では収束しない。

ここで、問題となるのは条件 3 である。吸収が主たる相互作用である粒径 40nm 級以下の球について系統的に離散化メッシュを小さくした場合、吸収断面積は収束傾向を見せるが、その収束先が真解ではないことが経験的に確認できた。この原因について、以下の検討を行なった。

1. FDTD 法においては金属の誘電率について、その強い周波数分散が実装上容易ではなく、これが誤差の原因となり得ることが分かっている。しかし厳密解の計算において誘電率分散を変化させる影響を調べた結果、吸収断面積の強度に与える影響と同程度以上の影響が散乱断面積に現れるべきことが分かり、散乱断面積が正しく計算できている本問題は、誘電率の実装誤差によるものではないことが確認された。
2. FDTD 法では、従来から立方メッシュによって生じる表面の凹凸に起因する誤差を緩和するため、実効誘電率法と呼ばれる手法がスタンダードな回避法として確立している。これは、表面上の点に与える誘電率として、単位胞中の誘電率の平均値を与える方法であり、経験的に計算精度を十分に改善するものであるとされている。しかし、本課題で扱っている、金属のプラズマ共鳴現象については、むしろ精度を悪化させ、強度のみならずスペクトル形状までも、厳密解とは異なる結果を与えることが分かった。

過去の精度評価の報告と合わせ検討した結果、本問題はプラズモニックな構造特有の問題であると結論づけた。散乱強度が真解へ収束するのは、散乱現象が電磁場の空間分布について線形な現象であるため、構造が波長に比べて十分に小さいことを考慮すると、平均的な電磁場の分布が正しければ、結果も正しい値になるものと考えられる。一方で吸収現象においては、電磁場のエネルギーが吸収をもつ材料の内部にあれば吸収されるのに対し、外部にあれば吸収されない、すなわち空間分布について非線形な応答を示す。プラズマ共鳴現象では、電磁場の強度の最大値は表面にあり、表面の凹凸によってわずかでも内外の強度分布が変化すれば、その結果は遠方でも観測できる差異を生むものと考えられる。この考察は、誤差の大きい計算においても光学定理が満たされていることから支持される。すなわち、FDTD 法によって計算されているものは、表面の滑らかな球ではなく、正に立方メッシュに沿った凹凸をもつ物体であり、その結果は、真球とは異なる応答を正しく計算していると考えべきである、と結論づけた。

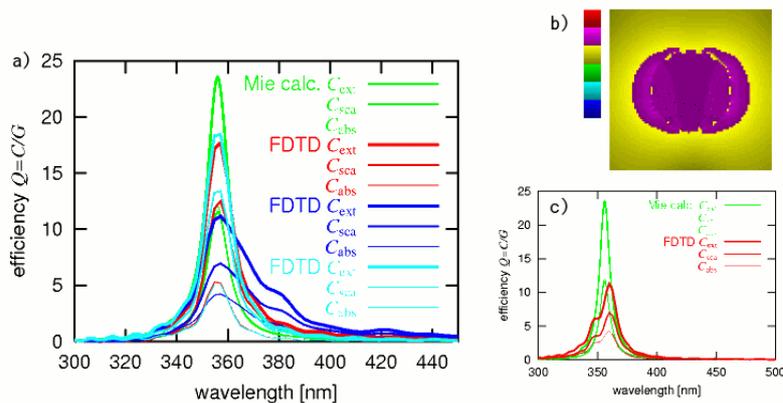


図 1 直径 40 nm の銀の球の光学断面積スペクトル。a) 緑: Mie 理論による厳密解、赤: メッシュサイズ 1 nm での FDTD 計算、青: 実効誘電率法による FDTD 計算、水色: メッシュサイズ 0.5 nm での FDTD 計算。b) 共鳴波長における電場分布。表面近傍のピクセル強度が特異的である様子が見られる。c) メッシュサイズ 3 nm での FDTD 計算。経験的スペクトル収束条件を満たしておらず、表面の凹凸の効果で球とは異なる形状を計算していることに相当している。

## 2) 金ナノ球の光学応答の計測と環境の効果を含めた定量的解析

前項においては、離散化メッシュは 0.3 nm、すなわち原子スケールと呼べる大きさまで確認した。現実の金ナノ球においては、実際の形状は真球ではなく、ファセットや原子配列自身の凹凸を持つ。そこで、この原子やファセットによる凹凸は、FDTD 計算で見られたのと同様に、真球とは異なる吸収を与えるのか否かという観点のもと、定量的な実験と解析を行なった。

試料は解析的厳密解が存在する直径 40 nm の球径の金ナノ粒子を用い、ラングミュア=プロジェクト法を用いて、疎ら・ランダム・単層の膜をガラス基板上に作製した。この試料に対して、古典光源を用いて表・裏からの透過と反射スペクトルを測定した。

試料が疎らであるため粒子間相互作用は無視することが出来、ランダムであるためフォトニックバンド効果も発生しない。また、単層であるため、球単体からの散乱場と膜全体の散乱場の対応を定量的に計算することが可能である。

このようにして解析した結果、環境の影響を正しく考慮すれば、金ナノ球自身については、バルクと同じ誘電率の、表面が滑らかな真球であるとして扱った場合に、絶対値を含めて定量的に議論できることが示された。環境の影響としては近接場相互作用はもちろんのこと、通常無視されている伝搬光の干渉効果も大きな寄与があることが確認でき、すなわち、基板表面と球の重心の  $\sim 10$  nm スケールの距離も敏感に観測に現れることが明らかになった。

その結果として、表・裏からみた反射と透過はそれぞれ独立なスペクトルを示したが、共通の少数のパラメータによって、全ての配置について定量的に説明することに成功した。

以上、実験結果として、金ナノ球は、少なくとも遠方での光学観測量に対しては完全球として振舞うことが分かった。ところで FDTD 計算においては、原子スケールの凹凸を持った誘電率の連続体の応答を計算している。連続体近似はそもそも原子スケールよりも広く波長よりも狭い範囲に対する応答の平均であるのに、そのようなスケールの凹凸の影響が実際にマクロに遠方での差異となり得るのかという、連続体近似の限界に関する新たな問題が提起された。現状でこの問題は未解決である。

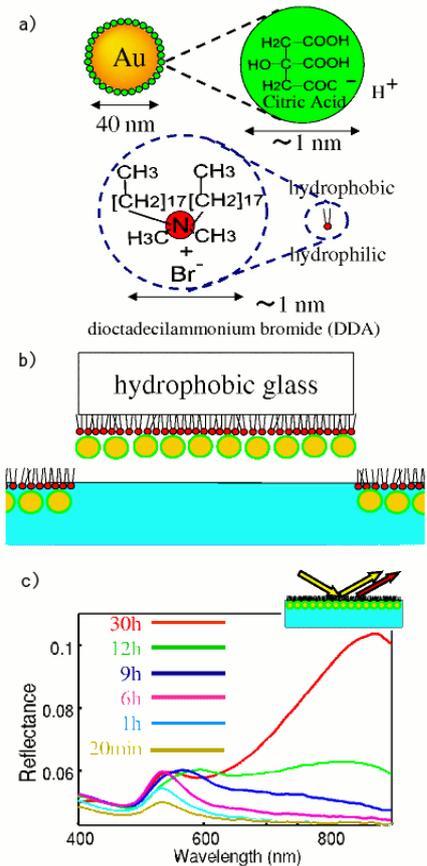
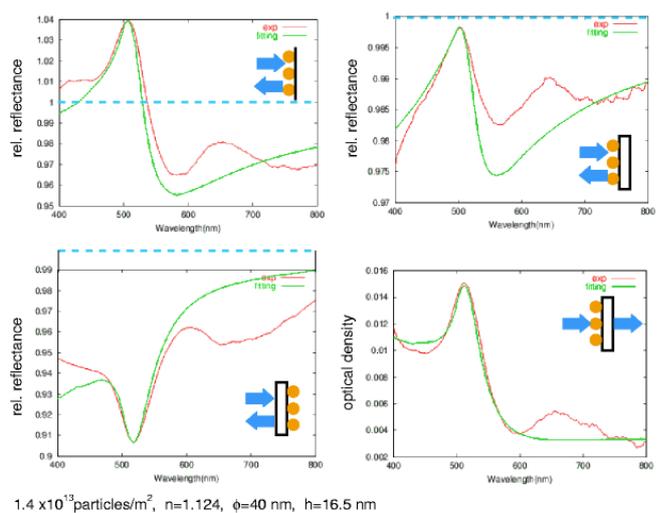


図 2 LB 法による金ナノ球の単層膜の作成。a) 金ナノ球、表面修飾されたクエン酸、両親媒性の DDA。b) 単層 LB 膜の模式図。c) L 膜に金粒子が非常にゆっくりと吸着することにより、面密度が変化する様子を反射分光によって、その場観察したスペクトル。密度が高くなると粒子間の近接場相互作用が見られるようになる。

図 3 金ナノ球単層膜の光学応答(基板のみによる応答で規格化して表示)。計算値である緑線は、配置のパラメータを決めると自由度なく決まるため、スケールなしに一致している。500 nm 近辺のピークが球間相互作用のない単一球からの応答で、650 nm 近傍のピークは一部密度の高い部分で球間相互作用していることによる共鳴ピークである。各グラフ内に図示したように、基板との関係が異なる配置では異なる応答が見られているが、これらは基板表面による散乱光とのコヒーレントな相互作用と、基板裏面による散乱光とのインコヒーレントな相互作用を考慮すると、球径、誘電率、面密度など、共通のパラメータで解析できる。



## 5 今後の展開

### (1) 今後の研究の展開

プラズモニックな現象の計算に耐えるFDTD法の計算法について目処がついたため、引続き実装および実証を行ない、その有用性と既存法との差異を示していく。

また、この分野において、数値計算、理論考察、実験検証の連携による問題解決という戦略の重要性と有意性が改めて示せたと考えているので、この戦略は以後も推進していく。

これらをもって、本研究の当初計画で未達である、種々の構造についての実験およびその定量解析、そして、網羅的計算に基づく相互作用のモデル化を進め、光学素子として自由に光近接場を操るための設計と指針を探索していく。

### (2) 他の研究事業への展開

現在なし

### (3) 実用化に向けた展開

現在なし

## 6 領域内外での活動とその効果

### (1) 領域内の活動とその効果

銀ナノ粒子の光学特性に関して大古氏と議論を行ない、また光学計測手法とその解析の面で協力を進めている。また金属ナノ粒子の合成の面で尾上氏と議論を深め、試料供給を受けるなど今後の連携について検討を行なっている。また、プラズモニックな構造とメタマテリアルとの関係について宮崎氏・富田氏と議論を深め、その結果磁性の問題にも取り組むこととした。

### (2) 領域横断的活動とその効果

なし

## 7 研究成果の今後の貢献について：

金属ナノ構造の光学応答について、定量的な解析とそのための戦略、そして結果の解釈を提供するという研究はプラズモニクス分野全体から見ると非常に基礎的な部分に属し、直接的にデバイスなどの応用結果を生み出す位置からは、やや離れている。しかし、構造作製技術の進展により設計通り、精度の高く再現性の良い試料が作製できるようになるに合わせて、その有用性はますます認識されるようになってきている。現状でも、企業研究者を含む方々から講演や議論の依頼を頻繁に受けている。今後も基礎科学的にはナノオプティクスにおける現象のモデル化・理解という観点から、また実用化に向けては解析・設計手法の開拓という観点から貢献していきたい。

## 8 自己評価：

目標1については、根本的なところまで戻った結果、これまで無検証に広く使われていたこの手法の問題が明らかになり、その解決の道筋をつけることができた。その結果は、空間的に時間的に並進対称性の無い環境における電磁気学の解法が、モードの概念を使うことが出来ないために非常に困難な問題であることを表しており、そこに新たな処方箋を提供できたことは、今後に大きな波及効果のある結果だと考えている。

しかし、目標1が最後まで問題となったため、数値計算が信用できることが必須となる目標2に挙げた実験・解析はできなかった。ただし、解析的厳密解が存在する球を用いた実験の結果、遠方観測量の定量的な解析自身に関しては、一定の有意な成果が得られた。これは、数値計算をベースに解析を行なう必要のある構造についても、その実験検証において当然重要になる効果であり、それを明示できたという意味で、当初の趣旨は維持した形で進めることができた。

目標3は目標1の未達により、本来の趣旨に沿った形では実施できなかった。ただし、目標1の過程で問題とした精度劣化の検証のために、系統的な網羅計算を行なった結果、計算は収束しているが、真解に収束していないという確信を得た。それが、その後の展開に重要な役割を果たしたという意味では、網羅的計算を眺めることによって物理的な描像を得るという戦略は有効に機能させることが出来た。

総合評価としては、目標達成への戦略としての3つのステップは全て有効に連携・機能させることに成功したが、その対象は当初計画から大幅に後退し、第1段階のコード開発の途中までしか完了しなかった。よって、計画の達成度としては反省の多い結果であると認識している。

しかし、多数の研究者によって日常的に使用されている手法に潜んでいた原理的な問題に踏み込み、解決の道筋が十分にできたことはこの分野の発展に大きな影響があると考えている。この問題が明らかになって以来、この点に注力してしつこく取り組むことを認めていただいた総括・アドバイザーの先生方に感謝するとともに、今後すみやかに、これが道筋だけでなく実際に形となったことを報告できるよう邁進していきたい。

## 9 研究総括の見解:

数値解析にしばしば使われている FDTD 法をプラズモニクス計算に適用するときの精度劣化という基本的な問題を突詰め、解決法の提案まで進めたことは、この分野の研究における重要な貢献を果たした。困難な問題を回避せず取り組み、結果的に最大の障壁は乗り越えたと評価できる。プログラム開発の根本的なところまで戻った結果、当初計画していた基礎的構造についての実験の解析と検証までには至らなかったものの、改良された FDTD 法を活用することにより、今後の成果を期待したい。

## 10 主な論文等

### (1)論文(原著論文)発表 (国際7件)

- 1. N. Ogawa, A. Miyata, H. Tamaru, T. Suzuki, T. Shimada, T. Hasegawa, K. Saiki, K. Miyano  
``Femtosecond depolarization dynamics of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films,``  
Chem. Phys. Lett., 450, 335-339 (2008).
- 2. T. Kawasaki, Y. Ogimoto, N. Ogawa, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,  
``Charge- and orbital-ordering pattern in  $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$  thin films studied by Raman scattering,``  
J. Appl. Phys., 101, 123714/6 (2007).
- 3. K. Munakata, N. Takubo, H. Tamaru, and K. Miyano,  
``Inhomogeneous transport properties in phase-separated manganite thin films,``  
Appl. Phys. Lett., 89, 052105/3 (2006).
- 4. Y. Uozu, Y. Wakabayashi, Y. Ogimoto, N. Takubo, H. Tamaru, N. Nagaosa, and K. Miyano,  
``Intrinsic colossal magnetoresistance effect in thin-film  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  through dimensionality switching,``  
Phys. Rev. Lett., 97, 037202/4 (2006).
- 5. K. Miyasaka, M. Nakamura, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano,  
``Ultrafast photoinduced magnetic moment in a charge-orbital-ordered antiferromagnetic  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  thin film,``  
Phys. Rev. B, 74, 012401/4, (2006).
- 6. T. Satoh, K. Miyano, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and S. Ishihara,  
``Interfacial charge transfer excitation with large optical nonlinearity in manganite heterostructure,``  
Phys. Rev. B, 72, 224403/4 (2005).
- 7. N. Takubo, Y. Ogimoto, M. Nakamura, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano,  
``Persistent and Reversible All-Optical Phase Control in a Manganite Thin Film,``  
Phys. Rev. Lett, 95, 017404/4 (2005).

### (2)特許出願

なし

### (3)その他の成果

#### 著作物

- 山田淳 監修、「プラズモンナノ材料の設計と応用技術」、シーエムシー出版 (2006)、  
第 10 章「単一金属ナノ粒子の光散乱特性:数値計算による実験の評価」(田丸博晴)
- 石原照也 監修、「メタマテリアル ー最新技術と応用ー」、シーエムシー出版 (2007)、  
基礎編 第 3 章「電磁場の数値計算(FDTD 法)」(田丸博晴)

#### 解説

- 1. 田丸博晴、宮野健次郎、「二次元配列金ナノ粒子の光学特性」(解説), 光アライアンス 17, 11-15 (2006)

#### 国際会議招待講演

- 1. Hiroharu Tamaru, ``Experimental and numerical study of plasma resonance in metallic nanospheres'' (invited lecture), The International Symposium of Surface Enhanced Raman Scattering and Spectroscopy (SERSS-2006), Hyogo, Japan, August 28-30, 2006.
- 2. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Optical responses from metallic nanoparticles: experimental and numerical approaches for quantitative understandings of their plasma resonance'' (invited talk), 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS-2006), Yokohama, Japan, August 20-25, 2006.
- 3. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Experimental and numerical study of plasma resonant light scattering and absorption from nanospheres'' (invited), Progress in Electromagnetics Research Symposium 2006 (PIERS-2006), Tokyo, Japan, August 2-5, 2006.
- 4. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Light scattering and absorption by plasmonic resonances of metallic nanoparticles'' (invited), Progress in Electromagnetics Research Symposium 2005 (PIERS-2005), Hangzhou, China, August 22-26, 2005.

#### 国内招待・依頼講演

- 1. Hiroharu Tamaru, and Kenjiro Miyano, ``Quantitative analysis of plasma resonant light scattering from metallic nanostructures,`` (invited), 日本大学工学部学術講演会、日本大学駿河台キャンパス(千代田区)、2007年12月1日
- 2. 田丸博晴、「金属微小構造によるプラズマ共鳴光散乱」、東大生研 光応用光学特別研究会、東京大学 生産技術研究所(目黒区)、2007年10月2日
- 3. 田丸博晴、「電磁場の数値計算(FDTD)」、理研シポジウム「電磁メタマテリアル」、理化学研究所(和光市)、2007年5月11~12日
- 4. 田丸博晴、「金属ナノ構造におけるプラズマ共鳴光散乱現象の実験と解析」、電子科学研究所 学術講演会「第2回光-分子強結合反応場研究会講演会」、北海道大学電子科学研究所(札幌市)、2006年1月13日

#### 有料セミナー講演

- 1. 田丸博晴、「金属ナノ粒子の光学特性の測定・評価」、(株)情報機構セミナー、機械振興会館(東京都港区)、2006年6月15日。
- 2. 田丸博晴、「金属ナノ粒子の光学特性の基礎と FDTD 法を用いた解析と設計の現状」、(株)技術情報協会セミナー「金属ナノ粒子の表面修飾による「光学」特性の発現とプラズモンの実際」、ゆうぼうと(東京都・五反田)、2005年12月15日。