

## 論文の内容の要旨

論文題目 Development of Finite-Difference Time-Domain Method for Plasma Resonance in  
Metallic Nanostructures

(金属微小構造におけるプラズマ共鳴を記述する有限差分時間領域法の開発)

氏 名 田 丸 博 晴

可視域の光を金属微小構造に当てると、プラズマ共鳴による強い相互作用が起こることは古くから知られており、例えば金微粒子によるステンドグラスの赤い呈色などが有名である。このプラズマ共鳴現象は、近年急速に発展している多くの技術分野において重要な役割を果たそうとしている。

一例を挙げると、近接場光学の発展により光をその回折限界以下の領域に閉じ込めることが可能となり、それはナノフォトニクス、ナノオプティクスといった分野へと発展してきたのであるが、ここではプラズマ共鳴に伴う光の電磁場の強い空間局在性を用いてハイスループットで高局在な光操作が期待されている。別の例としては、表面増強ラマン散乱(SERS)の研究が挙げられる。1980年代前半には、プラズマ共鳴によって金属クラスター近傍に非常に強い局在電磁場発生し、それが通常非常に微弱であるラマン散乱を著しく増強するという理論的解釈が示されたが、その後この効果を用いて1分子からのラマン散乱までもを検出するほどの増強度が実験的に確認されて以来、安定して強いSERS増強をもたらす構造が盛んに探索されている。この他にも、プラズマ共鳴現象が周辺環境(誘電率)の変化に対して非常に敏感であることを利用した極限感度のセンサーなどが環境分野やバイオセンシングなどの分野で期待され、盛んに研究されている。

これらいずれにおいても、プラズマ共鳴現象は微粒子・微小構造のアンサンブルとしての性質ではなく、特定された個々の構造の効果として期待されており、具体的にどのような

な構造がどのような光学的性質を持つかということ、定量的に解析・設計できるようになることは緊急な課題である。

このような背景のもと、本論文ではその目的として、(1)金属微小構造におけるプラズマ共鳴現象を数値計算的手法によって定量的に記述する方法を確立するための戦略の構築、(2)実際に記述能力(とその限界)が確認された数値計算法の開発、(3)数値計算法の定量性の実験的確認、を挙げる。具体的な数値計算法としては有限差分時間領域法(FDTD法)を扱い、プラズマ共鳴現象の記述に特化した実装と検証を行なった。

第1章で序論を記した後、第2章ではFDTD法の実装上の問題について議論し、その基本的な検証を行なった。電波工学の分野ではFDTD法は比較的確立した手法であり、実際の構造設計にもすでに使用されている。比較的小さな計算機資源で任意形状の対象について計算可能であり、時間領域の計算法であることから過渡応答などデバイス応用に有利な方法として、可視光領域での電磁場計算でも期待されている。

プラズマ共鳴現象を取り扱う上での最大の問題は、可視光領域では金属は強い誘電率分散を示すため、完全導体とは近似できないことにある。このため、基本方程式を基に実装する際には、銀や金などの現実的な誘電率分散を前提に、それらの分散関係を導入した場合に計算精度が劣化しないような展開式などを取捨選択する必要がある。

また、FDTD法が時間領域の計算法であることに起因して、現実的に実装可能な分散関係は、時間に対して指数関数的な応答関数によって近似可能なものに限られるが、銀に対してはDrude分散を、金に対してはDrude分散とLorentz分散の和を用いることによって、十分に可視域での共鳴光散乱スペクトルを再現することができることを示した。

以上のように、プラズマ共鳴現象の計算を前提とした実装上の取捨選択を行なえば、実用的なスペクトルの計算が可能となることを示した。

第3章では、計算結果が現実の現象を記述しているのかという点について、実験による検証を行なった。2章で金や銀を扱う際には、その誘電率分散はバルクでの文献値を基にしている。しかし、誘電率にサイズ効果がありうるため、そのような誘電率で計算した結果が、現実と一致するかどうかは自明ではない。

本論文では、バルクの誘電率で取り扱えると期待できる範囲について、その十分性を検証し、定量性を確立することを重視するという立場から、誘電率のサイズ効果が現れないと期待される、40 nm程度(金属中の自由電子の平均自由行程)よりも大きな粒子を扱って実験を行なった。

銀や金の微粒子をガラス基板上にまばらに配置し、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてその配置、形状、大きさを観察した後、SEMによって同定された個々の粒子について、暗視野顕微偏光解析実験によって、光散乱スペクトルを測定した。一方SEMから得られた形状情報を用いて、FDTD法による光散乱スペクトルの計算を行なった。また、基板や水など考えられる環境の違いによる、スペクトルへの影響なども同様にFDTD法によって評価を行なった。

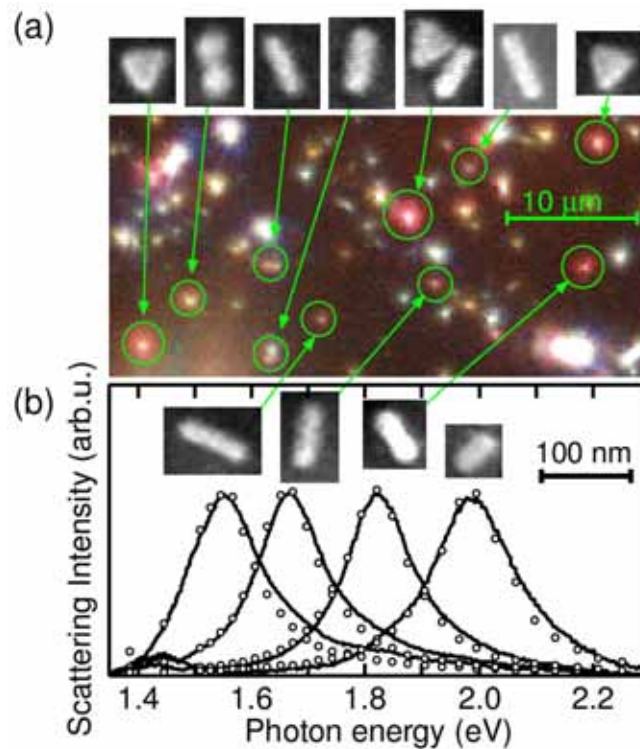


図1 上段: ガラス上の金ナノロッドの暗視光学顕微鏡像、および個別ナノロッドのSEM観察像。下段: 個別ナノロッドからのプラズマ共鳴光散乱スペクトル(実線)、およびSEM像から抽出したパラメータによって計算された散乱スペクトル(丸印)。

実験と計算から得られた情報を詳細に比較した結果、(1)微粒子からの光散乱は、微細な形状・大きさの差異を敏感に反映する、(2)基板や表面のコンタミネーションなどの周辺環境の評価はスペクトル解釈には必須である、(3)以上を正しく考慮に入れると、散乱スペクトルのプロファイルについて、ほぼ定量的な解釈が可能である。ということが確認できた(図1)。

また、これらの検証過程において、網羅的な数値計算の結果を用いて解析的なモデルに現れるパラメータを決めるという手法が実用的に機能し、現象の物理的理解に役立つということが示された。

第4章では、解析計算を基準としてFDTD法を定量的に評価する方法の検討などへの発展について議論した。3章の実験的検証より、スペクトル形状についてはほぼ定量的な計算が可能であることが確認できたが、局所的な電場の強度の絶対値や、近接場分布については実験的検証は困難である。そこで、遠方で観測可能な物理量である光学断面積が、局所的な情報とどのように関連するかを解析的・数値計算的に調べることにより、計算精度の評価を行なった。その結果、散乱現象は体積分極による効果であるため、計算精度が得られやすいのに対し、吸収現象は局所的な電場分布の影響を強く受けるということが分かった。このため、吸収現象ではFDTD法の離散化誤差によって絶対値の精度が悪くなるとい

う特徴的な性質が今後の解決すべき課題として確認された。

第 5 章に結論をまとめた。目的に対応させて述べると、実験、数値計算、解析計算を相互に連係させて検証し合うという方法論は戦略として非常に有効であることが示せた。定性的には良く知られている現象を定量的に理解しようとする中で、実験における問題(環境の制御など)、数値計算における問題(計算精度など)、解析計算の問題(モデルにおける近似の妥当性など)などがあらわになり、結果として全体の理解・精度を改善できることが示された。また、既存の定式化の範疇においても、FDTD 法はプラズマ共鳴現象の定量的解析に有効であることが確認された。特に 40 nm 以上の構造に関しては、バルクでの誘電率分散を銀は Drude 分散、金は Drude+Lorentz 分散によって近似することによって、その共鳴スペクトル構造が記述できることが、実験と網羅的な計算の比較の結果として経験的に確認された。また、散乱現象については、空間分割を構造の最小曲率の  $1/20$  程度に取ることによって強度についてもほぼ精度が得られることが経験的に確認された。これは、伝播波における FDTD 計算において、空間分割を波長の  $1/20$  程度に取ればよいという経験則に対応するものと考えられる。

今後の課題として、(1)吸収現象における電場分布や吸収強度について絶対値も含めて正しく計算する手法の開発、(2)より小さな構造に対する適用性の検証、などが残されているが、本論文で用いた戦略の有用性から、今後の過程においても、計算手法の確立だけでなく、より明確な物理的描像が得られることが期待される。