

光を集める プラズモニックナノ構造

ステファン・A・メイヤ

プラズモニックナノ構造システムの進歩は、明モードと暗モードの操作や変換光学による光の集中を可能にしている。

金属ナノ粒子の光学場の研究は、粒子形状の簡単な変化による双極子共鳴のスペクトル同調を利用して発展している。ファノ共鳴から生じる暗モードと名付けられた光学モードを利用すると、鋭いスペクトル共鳴の発生と散乱の最小化を可能にするナノ構造が創成され、また、広帯域光の発生に適した新しいナノスケール光共振器を設計する理論的枠組としての変換光学に基づく新しい手段が得られる。

共鳴とその効果

可視光の波長よりも小さなサイズをもつ貴金属ナノ粒子は局在した表面プラズモンが励起されるため、その光散乱と光吸収には強い共鳴が生じる。その結果、金属ナノ粒子の伝導電子には集合共鳴振動が起こり、放射双極子として動作するようになる。その共振周波数は粒子の形状と誘電環境に強く依

存し、粒子は100nmより十分に小さなサイズでも、可視から近赤外 (IR) のスペクトル範囲において「色」の同調が可能になる。

この効果の最も顕著な応用例は、われわれの身近で遠い昔から使われてきた金属ナノ粒子を添加剤にした色ガラスだ。最近の新しい応用は単一ナノ粒子レベルでの利用が増加し、生体分子の標識付け、ナノスケール光子光源からの光放出の増強、生体分子センシングなどが行われている^{(1)、(2)}。これらの応用は、いずれもその双極子共振周波数で金属ナノ粒子の粒子表面付近における光の回折限界以下へのナノ集中が起こり、共鳴により吸収や散乱断面積が増加する事実に基づいている。

ナノ加工を制御し、とくに電子ビームリソグラフィを利用すると、現在では最短10nmの距離に精密制御して配置された多重金属要素から成る金属ナノ構

造を創成できる (図1a)。この簡単だが感動的な方法を用いると、ナノ光学系の共振周波数の同調ばかりでなく、隣接ユニット間の近接場結合による放射との相互作用の強度も確保できる。

明モードと暗モード

二つの双極子が相互作用する簡単な事例を考えてみよう。それらの双極子モーメントの平行または反平行の配列に対応して、それぞれの共鳴モードは遠方場放射との強い相互作用または弱い相互作用を示す。その結果、二量体システムの正常モードはスペクトルの広くて明るい (超放射) モードとスペクトルの狭くて暗い (サブ放射) モードから構成されることになる。このような明モードと暗モードの概念を用いると、プラズモニックナノ共振器における吸収と散乱の平衡の制御が可能になる。

要するに、金属ナノ粒子はナノスケールの古典的調和振動子システムとして理解され、簡単な幾何学配置における集団共鳴の特徴の多くは、ばねの集

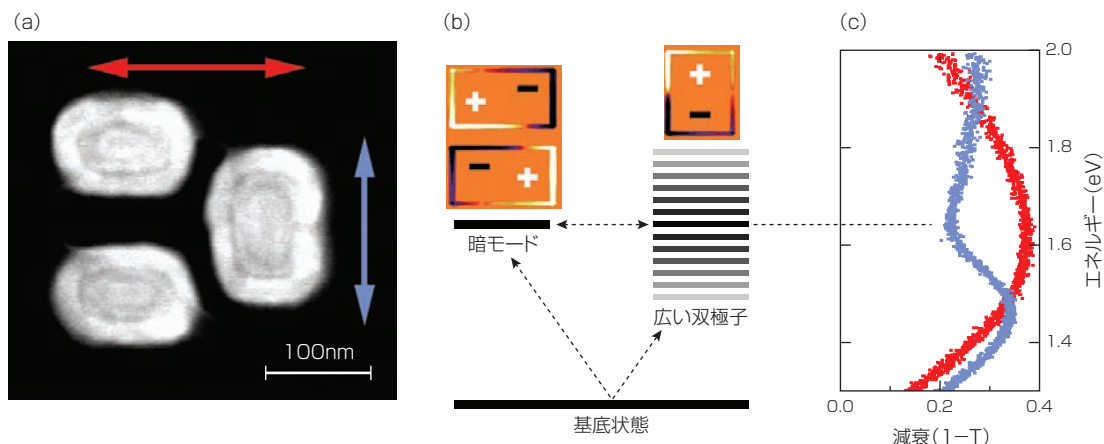


図1 金属ナノ素子は相対位置を約10nmの精度で配置できる(a)。三つの積層金属バーが光を吸収するが散乱しないナノ構造を形成している(b)。(資料提供: いずれもステファン・A・メイヤ)

合としての概念に基づいてモデリングできる。さらに複雑な配置をもつ局在したプラズモン間の相互作用は、プラズモンハイブリダイゼーションの概念の枠組みに基づいてすんなりと理解できる⁽³⁾。

適切に設計されたシステムは美しい物理学となり、そこでは暗モードのスペクトルの共鳴がスペクトルの広い明モードに重なる。つまり、連続体と相互作用する局在状態の量子システムと同様のファノ共鳴が現われる。これらの共鳴が生じると、明モードの二つの励起経路(暗モードとの直接または間接的結合)間には線形性の破壊的干渉が起こり、散乱が減衰するため、スペクトルの鋭い波長窓の透過が増加する(図1の**b**と**c**を参照)。これらの効果はドルメン形やディスク/リング共振器のような単一粒子レベルから構成される多数のプラズモニックナノシステムにおいて実証された⁽⁴⁾、⁽⁵⁾。最も見事であったのは、3本の金属バーから成る積層配置の場合に、散乱がファノ共鳴によって完全に消失し、ナノ構造は光を吸収したが、散乱が起こらなかったことだ⁽⁶⁾。

現在のファノ共鳴は、積層数の多いプラズモニックナノ構造や金属材料において実証され、高感度バイオセンサ、スローライト金属材料導波路用の分散素子、ナノスケール光源などへの応用可能性が証明されている⁽⁷⁾。

変換光学

もう一つの重要な概念は変換光学だ。この概念はマクスウェル方程式の不変性が座標変換しても維持される事実に基づいて、ナノスケールプラズモニック共振器を設計する完全に新しい理論的枠組みへと急速に発展している。変換光学は、最初に光クオークな

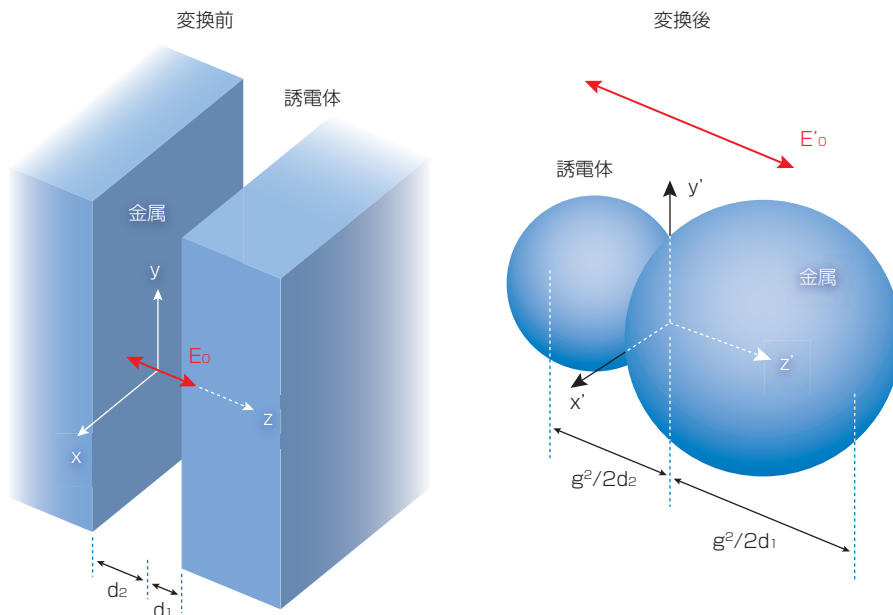


図2 座標逆変換は無限プラズモニックシステム(この場合は金属/誘電体/金属サンドイッチ構造)を有限システム(ここでは接触するナノスフェア対)へと変換できる。

どの非常に興味深い素子を設計するためのメタ材料の光学場として研究され、最近になると表面プラズモンポラリトンを転送する目的に応用され、現在はナノスケールのプラズモン共振器を設計するための強力な手段になっている^{(8)~(11)}。その概念は容易に理解できる。まず放射との相互作用を解析的に解ける簡単なプラズモニックシステムから出発し、次に適切な空間変換を適用して、このシステムをより複雑な構造のナノ共振器に変換すればよい。逆の変換も同様に実行できる。変換が行われてもマクスウェル方程式の不変性は維持されるため、吸収と散乱の断面積を求めることができる。しかし、変換光学はフォトンクスの持続性の問題の解法としてだけではなく、広いスペクトル範囲の光を効率よく発生する微小共振器の設計にも応用できる。このような微小共振器からは、太陽光エネルギーの捕集から多重スペクトルセンサや非線形スイッチング素子まで多数の応用が生まれる。

広帯域スペクトルや連続スペクトルは無限プラズモニックシステムに関係する場合が多い。その簡単な例は二つの金属媒質に挟まれた単一金属面または誘電体層だ。このようなシステムは近くにある点双極子から発生する表面プラズマ周波数までのすべての周波数のエネルギーを抽出できる。つまり、双極子から放射されるエネルギーを無限に伝搬する表面プラズモンポラリトンとして抽出し、その過程における金属による吸収によって、そのエネルギーは失われる。しかしながら、適切な幾何学配置による変換を応用すると、このような無限の平面システムは非常に小さな微小共振器へと「折畳む」ことが可能になる。最も簡単な例は共振器に構造特異点が発生する逆変換の場合だ。前述した金属/誘電体/金属サンドイッチ構造の平面共振器の例に応用すると、ナノスフェアが接触した3次元(3D)システムへの変換が行われる(図2)、2Dでの変換ではナノワイヤの接触が起きる。第2の例は単一金属/

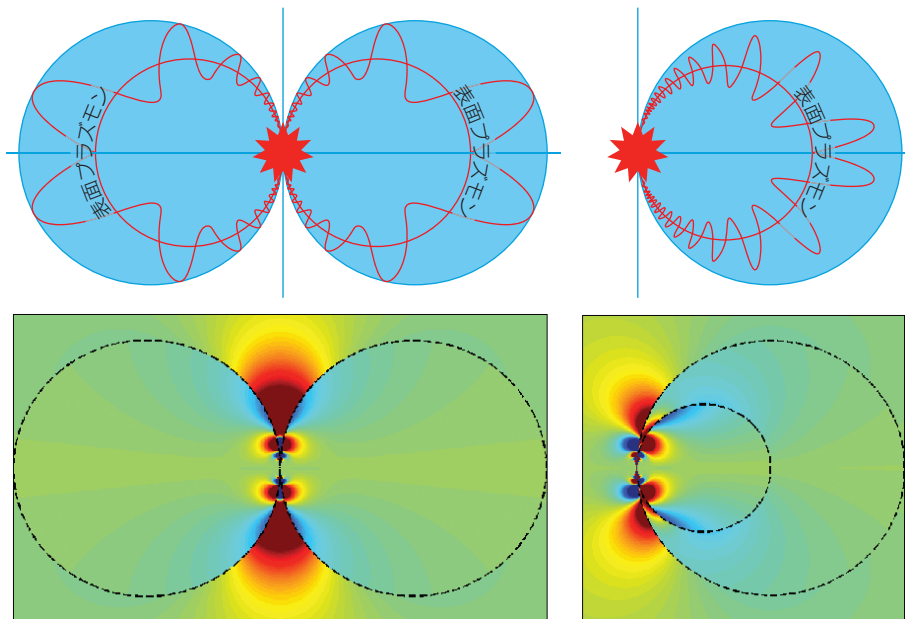


図3 最初の無限システムは広帯域応答を示すため、有限システムの応答も同様になる。ここでは、接触したナノスフェア(左)と三日月状ワイヤ(右)の広帯域光の集中を示している。

誘電体界面への逆変換の応用だ。この場合のシステムは2Dの三日月状ワイヤに変換される。

広帯域エネルギーの集中

逆変換の場合、抽出されて無限の平面システムへ伝達されるエネルギーは構造特異点へと効率よく運ばれる。対合した接触の場合の特異点は「キスをしているような点」であり、三日月状の場合の特異点はその頂点に形成される(図3)。また、無限システムは広帯域の光応答を示すため、変換されたナノスケールシステム、つまり広いスペクトル範囲での光の捕集が実証された共振器は、三日月のアスペクト比または接触したワイヤ/スフェアを介して可変同調性を示す⁽¹¹⁾。全場電磁シミュレーションからは、古典的電磁気学の範囲内では特異点の直近における非局在効果が無視され、場の増強は期待値よりも三桁大きくなることが確認された。このような広帯域エネルギーの集中によるホットスポットは表面増強

ラマン散乱への応用が可能であり、適切な活性媒質を挿入すれば、非線形ナノ素子や光源として利用できる。

逆変換が、利用可能な多くの理論的枠組みの一つに過ぎないことは明らかである。しかし、この概念は新しいプラズモニックナノ共振器を設計するための非常に一般的な枠組みに変えるこ

とができる⁽¹²⁾。現在の解析理論がナノ共振器の理論に応用されている事実は、ナノプラズモニクスのツールキットの増強ばかりでなく、プラズモニックナノシステムの光捕集とスペクトル特性の深い物理的洞察が可能になることを示している。この概念を用いると、放射共振器の損失の解析モデリングが可能になることも興味深い⁽¹³⁾。特異点の平滑化に適した共振器の作製が難しいことは間違いないが、スペクトル拡張性によって、変換光学もより低い周波数へと拡大することができる。例えば、金属の代わりにアンチモン化インジウムなどのプラズモニック材料を適切に使用すると、作製上の正確さをそれほど厳しく要求されないテラヘルツ波長窓でのエネルギー捕集や転送が可能になる。

ここで述べたファノ共鳴と幾何学的変換の概念は、すでに数十年にわたりさまざまな光学領域において利用されてきた。現在、ナノプラズモニクスの共鳴が経験していることは、最新のフォトニクスとナノ技術が結びかれて生まれる新しい光学場の力の新たな証拠になる。

謝辞

著者は本稿の芸術的な概念図を制作したヤニック・ゾンネフラウド、アレクサンドレ・オブリ、ダン・ユエン・リー、アントニオ・フェルナンドス・ドミンガスの諸氏に感謝する。

参考文献

- (1) S. Maier, Plasmonics-Fundamentals and Applications, Springer(NY, 2007).
- (2) Brongersma and Shalaev, Science, 328, 5977, 440(2010).
- (3) Prodan et al., Science, 302, 5644, 419(2003).
- (4) Varelle et al., Nano Lett., 9, 4, 1663(2009).
- (5) Sonnefraud et al., Acs. Nano, 4, 3, 1664(2010).
- (6) Liu et al., Nat. Mat., 8, 9, 758(2009).
- (7) Luk'yanchuk et al., Nat. Mat. 9, 9, 707(2010).
- (8) Pendry et al., Science, 312, 5781, 1780(2006).
- (9) Huidobro et al., Nano Lett., 10, 6, 1985(2010).
- (10) Liu et al., Nano Lett., 10, 6, 1991(2010).
- (11) Aubry et al., Nano Lett., 10, 7, 2574(2010).
- (12) Aubry et al., Phys. Rev. Lett., 105, 233901(2010).
- (13) Aubry et al., Phys. Rev. B, 82, 205109(2010).

著者紹介

ステファン・A・メイヤ(Stefan A. Maier)は英インペリアルカレッジ・ロンドンのプラズモニクス&材料センターの共同ディレクタ。e-mail: s.maier@imperial.ac.uk