

金属ナノ粒子の多重光散乱シミュレーション

住友化学(株) 情報電子化学品研究所
バナジー シヤツシテイ
中 塚 木代春

Simulation of a Slab of Random Particulate Medium Containing Metal Clusters

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
IT-Related Chemicals Research Laboratory
Saswatee BANERJEE
Kiyoharu NAKATSUKA

We discuss a simulation method to compute the collimated or the angle-dependent diffuse reflection and transmission of a dielectric slab containing randomly distributed dielectric or metal inclusions. The illumination can either be coherent, incoherent or partially coherent. We solve a multiflux formulation of the scalar radiative transfer equation (SRTE) for the purpose. The scattering and extinction cross-sections and the phase function of a single spherical inclusion are computed using Mie analytical theory. In the case of non-spherical scattering centres, we compute the scattering characteristics using a three dimensional finite-difference time-domain (FDTD) method and a near-to-far field transformation integral. For metal inclusions, a recursive convolution FDTD that implements a 1st order Drude model is used. The near-to-far field transformation is achieved by numerically implementing the well-known Rayleigh-Sommerfeld integral for the propagation of the scalar field components. The simulation method can be used to investigate various nano-structured devices made from composite media for novel optical properties.

はじめに

当社では2光束法の多重光散乱理論を応用したCCM (Computer Color Matching) またはコンピュータ調色 (Computerized Colorant Formulation) システムを開発し、染料および顔料の製造ならびにその応用開発に役立ててきた¹⁾。現在この技術は液晶ディスプレイ用カラーフィルターならびにこの製造に用いる顔料レジストに応用されている。しかしながら、最近の高機能拡散板、アンチグレアフィルム、高色濃度・高コントラストカラーフィルター、超高性能偏光フィルムなどの光学特性の解析に当たっては2光束法では不十分であり、さらに厳密なシミュレーションが必要になってきた。例えば着色剤が高濃度に添加された系では異なる着色剤粒子による散乱光の干渉を考慮する必要があり、また染料を高濃度で含む媒質中に顔料を分散したハイブリッド系では媒質の屈折率の虚数部の影響が無視できなくなる。また金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用した着色剤の解析も必要になってきた。

そこで、スカラー・ラディエーティブトランスファー法 (SRTE) による厳密な多重散乱シミュレーション法とともに3次元時間領域差分 (FDTD : finite-difference time-domain) 法によるナノ粒子の光学特性の解析法を検討してきた。

SRTEにより任意形状の粒子がランダムに分散したスラブ (層状体) の、平行光、拡散光、およびこれらの混合した光に対する反射率および透過率を計算することができる²⁾。ここでは多光束法のSRTE^{3), 4)}を用いることとする。多光束法で、各光束は平行光および角度の異なる散乱光のチャンネルに割り当てられる。各チャンネルは特定の極角を持ち全方位角 ($\phi = 0 \sim 2\pi$) に渡る円環状の底面を持った中空の円錐体で構成される。SRTEは散乱中心を形成する単一粒子の散乱断面積、消衰断面積、または位相関数などの物理測定が可能な量を用いて定式化される。球形粒子の場合には、これらはミーの理論により解析的に計算できる⁵⁾。しかし、粒子は球形とは限らず、また高濃度の場合には個々の粒子による散乱光の干渉の影響が重要になる。

濃度が高くない場合でも、分散が不均一で干渉の影響が出ることもある。球形粒子であっても凝集などでできた粒子のクラスターは一般に球形ではない。

ここでは凝集体を含め非球形粒子のランダムな分散体の多重光散乱の新しい解析法を提案する。任意形状の粒子単独の散乱特性を求めるために3次元FDTD法を用いた。ソフトウェアは自社開発である。粒子が金属の場合には再帰的コンボリューションFDTD(RC-FDTD)法を用いる^{6),7)}。このRC-FDTD法では金属の誘電率の波長依存性を計算するために1次のドゥルーデモデルを用いる。FDTD法は散乱中心の近傍における散乱光の電界分布を求めるものである。したがってSRTEと組み合わせるためには散乱光の電界分布を遠方解に変換する必要がある。

粒子のクラスターを含むスラブの反射率と透過率を計算するため、先ず最初にスラブの母体と同一の媒体でできた球塊を考え、その中に粒子のランダムクラスターを生成した⁸⁾。球塊中の粒子のランダム配置のためにモンテカルロ法を用いた。FDTD法とその計算結果の遠方解への変換によって、数値的に生成したクラスターを含む球塊の散乱特性である消衰断面積、散乱断面積または位相関数を求めた。多数の球塊についての計算値を平均することによって最終的に使用する散乱特性を求めた。そして、平均して得られた散乱特性を用いてSRTEによりスラブの反射および透過スペクトルを計算した。この方法はFDTD法とSRTEとを組み合わせたものということができる。

このシミュレーション法は複数の異なる数値計算法を組み合わせたものであるから、先ず各数値解法の概要を説明することとし、本文は以下の構成とする。第2節ではN光束SRTEの定式化法と解法の概要を示す。第3節では自作した1次のドゥルーデモデルを用いたRC-FDTD法を簡単に説明する。非分散性または誘電体粒子の場合のRC-FDTD法の式についても触れておく。FDTD法の結果とSRTEを組み合わせた全体の計算スキームを第4節に記す。第5節に提案法による数値実験の結果を示す。最後に結果の考察を第6節に示す。

多光束ラディエティブトランスファー法

1. 定式化

SRTEはエネルギー保存則に基づく定式化法である。ランダム媒質に入射して散乱する光のエネルギーをフラックスと呼ぶスカラー量の移動として表現する。ランダム媒質中の放射の伝播によるエネルギー伝達を定式化するため、長さ dt 、断面積 dA の微小体積要素を考える。 τ は光学的厚みまたは光路長といわれ、物理的な厚みまたは長さと同単位体積当たりの散乱中心の数との積である。この体積要素内を伝播する光は平

行光であっても拡散光であっても、またそれらの混合であっても良い。このように分けるのは物理的理由による。体積要素内で平行光は減少するのみだが、拡散光は減少とともに増加がある。この減少と増加には2つの物理的機構が関連する。1つは吸収であり、もう一方は散乱である。この2つは散乱中心の吸収断面積および散乱断面積として定式化する。ここではホスト媒質の吸収と散乱はともに無視できるものとする。拡散光束の増加は同一体積要素内での平行光および隣接体積要素内の拡散光の散乱成分の混入により生ずる。

前方 (+x) へ進む平行光を f_{c+} 、後方 (-x) へ進む平行光を f_{c-} 、前方 (+x) へ進む拡散光を f_{d+} 、後方 (-x) へ進む拡散光を f_{d-} とする。さらに、拡散光の場合 f_{d+}^i を用いて i 番目の方向の前方散乱光を示す。 i 番目の方向というのは、極角 θ_i 、厚み $\delta\theta_i$ で、全方位角 ($\phi = 0 \sim 2\pi$) にわたる円環状の底面を持った立体角 $\delta\omega_i$ の中空円錐体様のチャンネル i で定義する。 $N-1$ 個のチャンネルを拡散光に割り当て、チャンネル1から $N/2-1$ までは前方散乱、残りは後方散乱に対応させる。チャンネル0と N とはそれぞれ前方および後方へ伝播する平行光とする。これらの平行光および拡散光を要素とする列ベクトル F を次のように定義する。

$$F = \begin{bmatrix} f_{c+} \\ f_{d+}^1 \\ \vdots \\ f_{d+}^{N/2-1} \\ f_{d+}^{N/2} \\ \vdots \\ f_{d-}^{N-1} \\ f_{c-} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1})$$

散乱と吸収によるロスを考えて、チャンネル0の平行光のフラックスの収支は次のように表される。

$$\frac{df_{c+}}{dx} = -kf_{c+} - S_1f_{c+} - S_2f_{c+} \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、 $\frac{df_{c+}}{dx}$ は前方へ伝播する平行光の単位長さ当たりの変化率である。Eq. 2の右辺第1項は吸収によるロスであり k は吸収に関する係数である。後の2項は散乱によるロスであり、散乱係数 S_1 はチャンネル1~ $N/2-1$ への前方散乱、 S_2 はチャンネル $N/2 \sim N-1$ への後方散乱に対応する。 k 、 S_1 および S_2 は単一粒子の吸収と散乱特性から求められる。この詳細は本節の3項で述べる。

後方へ伝播するチャンネル N 内の平行光の収支は

$$-\frac{df_{c-}}{dx} = -kf_{c-} - S_1f_{c-} - S_2f_{c-} \quad (\text{Eq. 3})$$

で示され、後方への伝播を示す「-」の記号以外はEq. 2と同様である。

チャンネル*i*内の前方散乱光の収支は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{df_{d+}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d+}^i}{|\cos\theta_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d+}^i}{|\cos\theta_i|} \int_{j \neq i} p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i) d\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_{j \neq i} \frac{f_{d+}^j}{|\cos\theta_j|} p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) d\omega_j + S1_i f_{c+} + S2_i f_{c-} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

右辺の第1項は吸収による損失を表す。第2項は散乱により他のチャンネルへ逃げるフラックスである。 $p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i)$ は位相関数であり、チャンネル*i*からチャンネル*j*へ抜け出すフラックスを表す。 $\hat{\mathbf{n}}_i$ と $\hat{\mathbf{n}}_j$ とはそれぞれ方向*i*および*j*に沿った単位ベクトルである。第3項は他のチャンネル*j*からチャンネル*i*へ入り込むフラックスを表す。 $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ はその位相関数である。第4および5項はそれぞれ前方および後方へ伝播する平行光の散乱によりチャンネル*i*内へ入り込んでくるフラックスである。

後方散乱光の収支はEq. 4と同様に下式で表される。

$$\begin{aligned} -\frac{df_{d-}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d-}^i}{|\cos\theta_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d-}^i}{|\cos\theta_i|} \int_{j \neq i} p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i) d\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \int_{j \neq i} \frac{f_{d-}^j}{|\cos\theta_j|} p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) d\omega_j + S1_i f_{c-} + S2_i f_{c+} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

K , $S1_i$, $S2_i$, $p(\hat{\mathbf{n}}_j, \hat{\mathbf{n}}_i)$ および $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ の詳しい表現は3項に示す。

簡単のため、 μ_i で $\cos\theta_i$ を、 p_{ij} で $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ を表すことにする。この p_{ij} も詳しい表現は3項に示す。Eq. 4およびEq. 5の積分はガウスの求積法⁹⁾で求めるのが適当である。 p_{ij} は一般にルジャンドルの多項式で展開でき、ルジャンドル多項式の積分ではガウスの求積法により正確な答えが得られるからである。したがって、Eq. 4とEq. 5は和の形にして以下のように書きなおせる。

$$\begin{aligned} \pm \frac{df_{d\pm}^i}{dx} = & -\frac{Kf_{d\pm}^i}{|\mu_i|} - \frac{1}{4\pi} \frac{f_{d\pm}^i}{|\mu_i|} \sum_{j=1}^{N-1} p_{ij} \delta\omega_j \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_j \frac{w_j f_{d\pm}^j}{|\mu_j|} p_{ij} \delta\omega_j + S1_i f_{c\pm} + S2_i f_{c\mp} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 6})$$

ここで、 w_j は数値積分のサンプリングポイントに対応した重み係数で数表により与えられる⁹⁾。チャンネル*j*で構成される立体角 $\delta\omega_j$ は次式で定義される。

$$\delta\omega_j = 2\pi \sin\theta_j \delta\theta_j \quad (\text{Eq. 7})$$

Eq. 2, Eq. 3およびEq. 6はまとめて次の行列による表現ができる。

$$\frac{dF}{dx} = MF \quad (\text{Eq. 8})$$

式中 F はEq. 1の列ベクトルである。 M は係数行列であり、その要素はEq. 2, Eq. 3およびEq. 6から求められる。

2. 解法

Eq. 8は線形常微分方程式であり、その一般解は次式で与えられる。

$$F_i = \sum_{j=0}^N A_{ij} c_j e^{\lambda_j x}, \quad i = 0, 1, \dots, N \quad (\text{Eq. 9})$$

式中 λ_j は固有値であり、 A_{ij} は係数行列 M に対応する固有ベクトルの要素である。 c_j は境界条件で決まる定数、すなわちスラブの二つの境界面の反射率である。

前方および後方への伝播光それぞれの平行光と拡散光に対して二つの境界面における境界条件を求める。光入射側の境界面の位置を $x = 0$ 、出射側の境界面の位置を $x = d$ とする。平行光と拡散光合計の入射フラックスを1とし、その平行光成分を Φ_c 、拡散光成分を $(1 - \Phi_c)$ とする。入射側および出射側の境界面の平行光に対するフレネル反射率をそれぞれ R_c , R_s とすると、入射側および出射側の境界面における平行光のフラックスは次のよう表される。

$$f_{c+}(0) = \Phi_c(1 - R_c) + R_c f_{c-}(0) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$f_{c-}(d) = R_s f_{c+}(d) \quad (\text{Eq. 11})$$

拡散光については下式が成り立つ。

$$f_{d+}^i(0) = D_i + r_i f_{d-}^{N-1-i}(0), \quad i = 1, \dots, N/2 - 1 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$f_{d-}^i(d) = \sum_{l=1}^{N/2-1} R_{il} f_{d+}^l(d), \quad i = N/2, \dots, N-1 \quad (\text{Eq. 13})$$

Eq. 12の D_i はチャンネル*i*内部における入射拡散フラックスであり、 r_i は入射側境界面でのチャンネル*i*内の拡散光の反射率である。Eq. 13の R_{il} はチャンネル*l*内を前方に伝播する拡散光が出射側の境界面で反射されてチャンネル*i*へ入る割合を示す。

Eq. 11およびEq. 13の d は前述の光学的厚みであり、次式で表される。

$$d = (mC_{ext})t \quad (\text{Eq. 14})$$

ここで m はランダム媒質の単位体積当たりの散乱中心の数、 C_{ext} は消衰断面積、 t はスラブの物理的な厚みである。

3. k , $S1_i$, $S2_i$, K , $S1_i$, $S2_i$, および $p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ の計算

まず、単一粒子の散乱効率 Q_{scat} と消衰効率 Q_{ext} を使ってアルベド a_0 を下記のように定義する³⁾。

$$a_0 = \frac{Q_{scat}}{Q_{ext}} \quad (\text{Eq. 15})$$

球形粒子の場合、 a_0 はミー理論により解析的に求められる⁴⁾。

Eq. 2およびEq. 3の k は散乱効率 Q_{scat} と吸収効率 Q_{abs} との比として求められる³⁾。

$$k = \frac{Q_{abs}}{Q_{scat}} \quad (\text{Eq. 16})$$

消衰効率と消衰断面積との相違は前者が無次元の数値であるのに対し、後者は面積の次元を持つ点にあり、次式の関係がある。

$$C_{ext} = Q_{ext} \frac{\lambda^2}{4\pi} \quad (\text{Eq. 17})$$

散乱効率と散乱断面積に関しても同様である。

Eq. 2およびEq. 3の S_1 と S_2 の和は a_0 に等しく⁴⁾、 S_1 は下式で与えられる。

$$S_1 = 0.5 \left(a_0 + \sum_{l=1, l \text{ odd}}^L a_l W_l^2 \right) \quad (\text{Eq. 18})$$

S_2 は

$$S_2 = a_0 - S_1 \quad (\text{Eq. 19})$$

で与えられる。 S_1 および S_2 はそれぞれ平行光に対応するチャンネル0および N からチャンネル i へ入り込む散乱フラックスの割合を表す。

ここで、 W_l は次式により求められる⁴⁾。

$$W_l = \frac{1}{2} \quad \text{for } l = 1$$

$$= \frac{(-1)(-3)\dots(-l+2)}{(l+1)(l-1)\dots 2} \quad \text{for } l \geq 3 \quad (\text{Eq. 20})$$

係数 a_l は後で示すように位相関数をノーマライズして求められる。

K に関しては、ここでは $K = 2k$ を標準とするが、厳密には完全拡散光で方向依存性が無いときのみ成立する。

$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j)$ (簡易表示では p_{ij}) は $\cos\gamma$ の関数であり、 γ は単位ベクトル $\hat{\mathbf{n}}_i$ と $\hat{\mathbf{n}}_j$ のなす角である。ルジャンドル多項式を使って次式のように表せる。

$$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) = \sum_l a_l P_l(\cos\gamma) \quad (\text{Eq. 21})$$

ここで、 P_l は l 次のルジャンドル多項式であり、 a_l はその係数である。 $\cos\gamma$ は次式で与えられる。

$$\cos\gamma = \hat{\mathbf{n}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}}_j = \cos\theta_i \cos\theta_j + \sin\theta_i \sin\theta_j \cos(\phi_i - \phi_j) \quad (\text{Eq. 22})$$

光の伝播チャンネルは方位角 ϕ に依存しないとし

たから、 ϕ_i と ϕ_j は等しいとして⁴⁾ Eq. 22の積分結果は次のように表せる。

$$p(\hat{\mathbf{n}}_i, \hat{\mathbf{n}}_j) = P_{ij} = \sum_l a_l P_l(\cos\theta_i) P_l(\cos\theta_j) \quad (\text{Eq. 23})$$

係数 a_l およびルジャンドル多項式の必要次数 L は各単一粒子の散乱特性に依存する。光の波長よりも大きい透明な球形粒子の場合の散乱光は非等方的でほとんどが前方へ進行する。したがって、この場合 L は拡散光のチャンネル数の1/2にする必要がある¹⁰⁾。散乱が等方的になる粒子の場合には L をもっと小さくできる。

a_l は a_0 で正規化し、次の積分によって得られる。

$$a_l = \frac{(l+0.5)}{a_0} \int_{-1}^1 p_0(\theta) P_l(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (\text{Eq. 24})$$

ここで、 $p_0(\theta)$ は次式で与えられる。

$$p_0(\theta) = |E_s|^2 \sin\theta \quad (\text{Eq. 25})$$

E_s は散乱光分布の遠方解($kr \gg \lambda$)の極角 θ 依存成分である。

$S1_i$ および $S2_i$ は次式により計算する。

$$S1_i = \frac{1}{4\pi} p(\cos\theta_i, 1) \delta\omega_i \quad (\text{Eq. 26})$$

$$S2_i = \frac{1}{4\pi} p(\cos\theta_i, -1) \delta\omega_i \quad (\text{Eq. 27})$$

Eq. 26、27は S_1 および S_2 がそれぞれチャンネル0および N からチャンネル i へ入り込むフラックスの割合を表すことを示している。

散乱中心(粒子)が特別の場合には C_{scat} 、 C_{ext} および E_s は入射光の波長、粒径および屈折率の関数としてミー理論により解析的に求められる。非球形粒子の場合にはFDTD法と回折積分とを組み合わせた数値計算が必要になる。

本報告の計算における光伝播のチャンネル幅は均一ではなく、ガウスの求積法のサンプリングポイントに基づいて決めた。スラブの外側における光の進行方向はスネルの法則により求めた。ここに示したSRTEの計算コードはMathcadを使って作成した。

再帰的コンポリューションFDTD法

1. 非遠方解

非球形粒子の光散乱特性を求めるために3次元FDTD法を利用した。この計算コードは1次のドゥルデモデルで求めた金属粒子の誘電率を再帰的コンポリューション法により利用するようにした。マックスウェルの方程式は2次元用のプログラム⁷⁾を3次元

用に拡張して用いた。

誘電率に周波数依存性のある物質に関するマックスウェルの方程式は次式で表される。

$$\mu_M \partial_t \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Eq. 28})$$

$$\partial_t \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Eq. 29})$$

ここで、 μ_M は物質の透磁率であり、真空の値に等しいとした。 \mathbf{H} は磁界ベクトルであり、

$$\nabla \equiv \hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z}$$

は微分演算子で、 \times はベクトル積を表す。また ∂_t は $\partial/\partial t$ を表す。 \mathbf{D} は変位電流であり、次式で与えられる。

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{Eq. 30})$$

ここで、 \mathbf{E} は電界ベクトルであり、 ε は誘電率である。 \mathbf{D} の時間ドメインでの表現はEq. 30の両辺をフーリエ変換し、コンボリューション定理を使って次式で与えられる⁶⁾。

$$\mathbf{D}(t) = \int_0^t \varepsilon(\tau) \mathbf{E}(t-\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 31})$$

ここで $\varepsilon(t)$ は F^{-1} を逆フーリエ変換として、 $\varepsilon(\omega) = F^{-1}\{\varepsilon(\omega)\}$ で与えられる。そして $\varepsilon(\omega)$ は1次のドゥルーデモデルにより下記で表される。

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(iv_c - \omega)} = \varepsilon_\infty + \chi(\omega) \quad (\text{Eq. 32})$$

ここで、 ω_p はプラズマ周波数、 v_c は電子が運動中に受ける減衰力の係数、 ε_∞ は周波数無限大のときの誘電率で1に等しい。 $\chi(\omega)$ は電気感受率であり、逆フーリエ変換により次の時間ドメインの式を得る⁵⁾。

$$\chi(t) = \frac{\omega_p^2}{v_c} [1 - e^{-v_c t}] U(t) \quad (\text{Eq. 33})$$

ここで、 $U(t)$ は次式の単位ステップ関数である。

$$U(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t=0, \\ 1 & t>0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 34})$$

Eq. 31を計算するためにまず $\varepsilon(\tau)$ を $\varepsilon(\omega)$ の逆フーリエ変換で置き換える。得られた式をFDTD法の時間ステップで離散化する。 Δt を時間ステップ、 n を時刻 t までのステップ数とすると、 $t = n\Delta t$ が成立する。 $m \in 0, \dots, n$ として単一の時間ステップ $[m\Delta t, (m+1)\Delta t]$ 内では電界 \mathbf{E} が一定と仮定すると、Eq. 31は下記のように簡略化できる⁶⁾。

$$\mathbf{D}^n = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}^n + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\tau) d\tau \quad (\text{Eq. 35})$$

またEq. 32は次のように行列表現できる。

$$\mathbf{D}^n = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \mathbf{E}^n + \varepsilon_0 \Psi^n \quad (\text{Eq. 36})$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Psi^n &= \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\tau) d\tau \\ &= \sum_{m=0}^{n-1} \mathbf{E}^{n-m} \frac{\omega_p^2}{v_c} \left[\Delta t + \frac{e^{-v_c(m+1)\Delta t} - e^{-v_c m \Delta t}}{v_c} \right] \end{aligned} \quad (\text{Eq. 37})$$

磁界は次式により次のステップの値に更新される。

$$\mathbf{H}^{n+1/2} = \mathbf{H}^{n-1/2} \frac{\Delta t}{\mu_M \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{E}^n \quad (\text{Eq. 38})$$

上付きの添え字 n 、 $n+1/2$ および $n-1/2$ は対応する物理量の時間ステップを表す。 \mathbf{d} は $(\mathbf{d} \equiv \hat{\mathbf{x}}d_x + \hat{\mathbf{y}}d_y + \hat{\mathbf{z}}d_z)$ の基本形を持ち、 $d_x f(x, y, z)$ は次式で示される。

$$d_x f(x, y, z) = f(x+h/2, y, z) - f(x-h/2, y, z) \quad (\text{Eq. 39})$$

$d_y f(x, y, z)$ および $d_z f(x, y, z)$ はEq. 39と同様である。 Δt と h はそれぞれ時間および空間の離散化ステップである。非分散性媒質すなわち誘電体に関する磁界ベクトルの更新式もEq. 38による。

FDTD法における電界ベクトルの次ステップへの更新は下式による。

$$\mathbf{E}^{n+1} = \mathbf{E}^n - \frac{1}{\varepsilon_\infty} (\Psi^{n+1} - \Psi^n) + \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{H}^{n+1/2} \quad (\text{Eq. 40})$$

添え字 $n+1$ 、 n および $n+1/2$ はEq. 38と同様である。 ε_∞ は周波数無限大のときの誘電率、 ε_0 は真空の誘電率である。 $\Psi^{n+1} - \Psi^n$ はEq. 37により次式で計算できる。

$$\Psi^{n+1} - \Psi^n = c_1 \mathbf{E}^n + c_2 [\Psi^n - \Psi^{n-1}] \quad (\text{Eq. 41})$$

0および負の時間ステップにおける Ψ はゼロとする。正の時間ステップに対応する Ψ はEq. 41で求められ、これは電界と金属の誘電率とのコンボリューション(畳み込み積分)になる。式中の c_1 および c_2 は次式で与えられる。

$$c_1 = \frac{\omega_p^2}{v_c} (1 - e^{-v_c}), \quad c_2 = e^{-v_c} \quad (\text{Eq. 42})$$

非分散性媒質に関する電界の更新式は下のEq. 43で与えられる。

$$\mathbf{E}^{n+1} = \mathbf{E}^n + \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \hbar} \mathbf{d} \times \mathbf{H}^{n+1/2} \quad (\text{Eq. 43})$$

各周波数（波長）の c_1 、 c_2 を実測値を基に求めた。周波数 ω における誘電率 $\epsilon(\omega)$ は $\epsilon_1(\omega)$ と $\epsilon_2(\omega)$ をそれぞれ実数部と虚数部として次式を得る。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{Eq. 44})$$

c_1 と c_2 は $\epsilon_1(\omega)$ と $\epsilon_2(\omega)$ を使って次のように書ける。

$$c_2 = e^{\frac{\epsilon_2\omega}{1-\epsilon_1}} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$c_1 = -\frac{\omega}{\epsilon_2} \left((1-\epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2 \right) [1-c_2] \quad (\text{Eq. 46})$$

この RC-FDTD 法は単色光すなわちパルスではない連続波を扱うもので、位相が π だけずれた 2 つの電流源を光源とする。各格子点における散乱光の電界 \mathbf{E}_s は、 \mathbf{E}_t および \mathbf{E}_i をそれぞれトータルの電界および入射電界として、

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_t - \mathbf{E}_i \quad (\text{Eq. 47})$$

で求められる。

2. 遠方解への変換

RC-FDTD は散乱粒子近傍の散乱光の電界分布しか求められない。そこでレイレーゾンマーフェルトの回折積分により FDTD 法の結果を変換して散乱光の遠方解を求めた。ここでは電界は全てスカラーとして扱う。RC-FDTD 法で求めた散乱粒子を含むスラブの中の角柱 S の表面（表面積 Σ ）での散乱光の電界分布を E とすると、遠方での散乱光の電界分布 $E(R)$ は次式で与えられる¹¹⁾。

$$E(R) = \frac{1}{\Sigma} \int_S \left\{ \frac{e^{ikR}}{R} \nabla E - E \nabla \left(\frac{e^{ikR}}{R} \right) \right\} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{Eq. 48})$$

ここで、 R は S 上の各点から電界分布を求める点までの距離、 \hat{n} は S の外側への法線ベクトルである。ここでは、極角 θ は 180 点、方位角 ϕ は 36 点をとって Eq. 45 を数値積分を行った。

シミュレーションの実際

シミュレーションは次の 2 段階で構成した。

- 1) モンテカルロ法による散乱粒子のランダムな配置
 - 2) 消衰断面積、散乱断面積および位相関数の計算
- この詳細を以下の項に示す。

1. モンテカルロ法

バインダ中に金属粒子をランダムに分散した球塊を粒子の分布状態を変えて m 個作成した。一様な分布の擬似乱数によって粒子のランダム配置を決定した¹²⁾。粒子の分布状態の異なる球塊は異なる種（シード、初期値）による乱数を用いて作成した。この種はコンピュータのクロックの示す時刻データを用いた。

2. 消衰断面積、散乱断面積および位相関数の数値計算

消衰断面積、散乱断面積および位相関数を求めるため 1 次のドゥルーデモデルを用いた 3 次元 FDTD 法を利用した。消衰効率は次式で求めた¹¹⁾。

$$Q_{ext} = -\frac{(4\pi)v}{8\pi I i} \left\langle \text{Re}(\mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_s^*) \right\rangle_{\theta=0^\circ} \quad (\text{Eq. 49})$$

ここで、 \mathbf{E}_i と \mathbf{E}_s^* はそれぞれ入射光の電界ベクトルおよび散乱光の電界ベクトルの複素共役であり、いずれも球塊から十分離れた前方（極角 $\theta = 0^\circ$ ）での値である。カギ括弧は 1 時間ステップ内の平均値を示す。 v および I はそれぞれスラブの媒質中での光の速度と入射光の強度である。

散乱効率は下式で求められる。

$$Q_s = \frac{v}{8\pi I i} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \langle |E_s|^2 \rangle \sin \theta d\theta d\phi \quad (\text{Eq. 50})$$

Eq. 49、Eq. 50 の電界分布は RC-FDTD 法で計算した値を Eq. 48 で遠方解に変換して求めた。散乱光の電界分布の遠方解 E_s を極角 θ の関数として求め、Eq. 25 により位相関数を得た。

各断面積と位相関数は粒子の分布が異なる m 個の球塊について計算した。そして各 m 個の値を平均して SRTE に用いる散乱係数や吸収係数とした。SRTE ではこれらの平均値を 1 個の散乱中心の特性として用いた。FDTD 法で非常に多数の粒子を同時に扱うのが困難であるため、このようなアンサンブル平均を用いた。

結果と考察

以上に説明した SRTE は拡散光に対しては有効であるが、レーザー光のような平行光に対しては Eq. 6 のパラメーター K の値を調整する必要があることが明らかになった。このことは Fig. 1 より知られる。Fig. 1 の縦軸は対数目盛りにしてある。 K は粒子材料の吸収係数に関連するパラメータであり、Fig. 1 は実質的に非吸収性の球形粒子を含む誘電体スラブの拡散透過率の角度分布の計算結果を示す。計算は 42 チャンネルの SRTE により行い、そのうちの 40 チャンネルをガウスの求積法のサンプリングポイントに対応して極角 θ を 40 分割した拡散光に割り当て、チャンネル 0 および

41はそれぞれ平行透過光および平行反射光に割り当てた。ここでは、粒子の位相関数および消衰ならびに散乱断面積はミー理論により解析的に求めた⁴⁾。位相関数の計算に用いるルジャンドル多項式は20項目までとった。ミー散乱の計算におけるベッセル関数とルジャンドル関数の項数は粒子径の関数として文献⁴⁾に従って決定した。計算した透過率の角度分布を実測値と比較して示した。

実験に用いた材料は以下のものである。誘電体スラブの屈折率 n_m は1.53。粒子の屈折率 n_s は1.59。実験では透過光をスラブの外側で極角2度間隔で記録した。入射光は波長543.5nmのグリーンHe-Neレーザーのビームを用いた。粒子の体積濃度は0.259、粒子半径は1.5 μm 、スラブの厚みは12 μm とした。

計算においてComputation 1は先に示した $K = 2k$ を用いた。Computation 2では $K = 2Q_{abs}$ を用いた。いずれの場合も $n_m = 1.52$ 、 $n_s = 1.59 + i0.001$ とし、入射光はコヒーレンシー1.0の完全な平行光とした。図でComputation 1は実験値との乖離が大きいが、Computation 2は実験値をだまかに予測できるものである。実験値との相違は位相関数の不適切さに起因すると考えられ

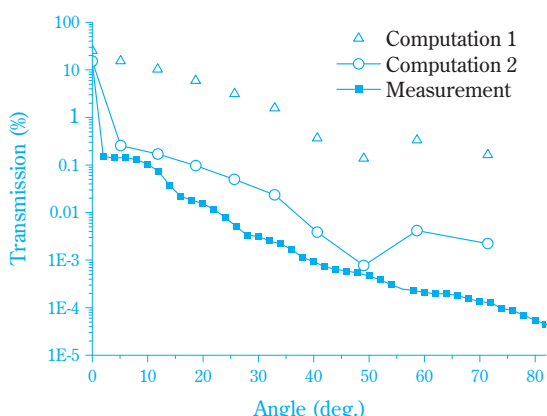


Fig. 1 shows the comparison between the computed and measured angular spectra of diffuse transmittance of a slab, containing monodisperse spherical inclusions of radius 1.5 μm as a function of viewing angles.



Fig. 2 The cross-sections of a cluster in three orthogonal planes; a) xy-plane, b) yz-plane, c) zx-plane. Black dots show the positions of inclusions.

る。すなわち実験では細いレーザービームを入射光として用いているが、ミー計算では無限に幅広の平面波を仮定している。また、粒子径が大きくなるとミー計算は発散しやすく計算結果が不安定になる。さらに実験精度の再確認も必要と考えられる。

次に今回開発した新計算手法の有用性を示すため、粒子の非球形クラスター入りの球塊を含むスラブの分光透過率を計算した。モンテカルロ法で数値的に作成した粒子のクラスターを含む球塊の散乱特性（位相関数、散乱および消衰断面積）をFDTD法と回折積分とを利用して求めた。進行方向をz軸方向として、入射光の偏光をx軸方向とした。入射光は計算領域の端部でz軸に垂直でない面(xy面に平行でない面)に周期境界条件を適用し、無限に幅広の平面波となるようにした。z軸に垂直な面は吸収面とした。散乱特性は50個の異なる球塊の平均によって求めた。ここでは金属粒子のナノクラスターを用いた。

Fig. 2は数値的に生成したクラスター球塊の3つの垂直断面を示す。球塊およびスラブの母材の屈折率とともに1.5であり、粒子の体積濃度は50%、粒子半径は10nmとした。

Fig. 3に完全拡散光を入射したときのスラブの分光拡散反射率の計算結果を示す。各波長において、40チャンネルの拡散光の反射成分を計算した結果を合計して反射率を求めた。屈折率が1.5の樹脂に銀粒子を分散したものを想定した。波長の関数としての銀の屈折率は文献¹³⁾からとった。銀粒子のクラスターを含む球塊のスラブ中の体積濃度は5%とした。FDTD計算(図では実線で示す)は半径10nmの銀粒子を体積濃度50%で含む半径100nmの球塊について実行した。スラブの厚みは1 μm とした。ミー散乱の計算(図で点線で示す)ではクラスターを含む球塊を一個の均一な粒子とみなしてミー理論を適用できるようにした。この場合球塊は半径を100nmとして、屈折率はマックスウェルガーネット理論(MGT)により求めた実効屈折率を用いた。**Fig. 3**で、FDTDの分光透過率にはミー散乱による透過率のような激しい凹凸が見られない。これは両計算法が大きく異なるためであり、このような

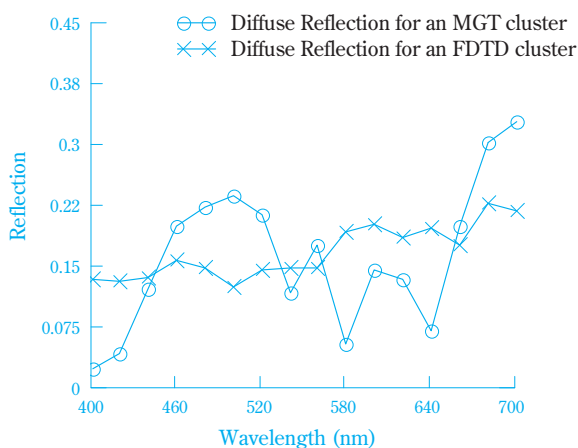


Fig. 3 Diffuse reflectance spectra of a slab of a composite medium computed using the SRTE; 1) individual scattering centre is a sphere of effective refractive index computed using MGT and the corresponding scattering characteristics are computed using Mie theory, 2) individual scattering centre is a cluster, corresponding scattering characteristics are computed using the FDTD and the near-to-far field transformation integral.

粒子のクラスターにミー理論を適用することの妥当性に疑問を呈するものであるとも考えられる。今後、実験的に検証する予定である。

おわりに

以上に多光束SRTEによってランダム媒質の平行光および拡散光の分光透過率と分光反射率の計算法を示した。ランダム媒質は母材とは屈折率の異なる粒子がランダムに分布するものである。粒子が球形である場合にはSRTEで使用する散乱特性(散乱、消衰断面積および位相関数)はミー理論により解析的に求められる。非球形粒子の場合に、FDTDの計算結果を回折積分により遠方解に変換した多数の散乱中心の散乱特性を平均した値をSRTEに適用し、ランダム媒質の平行光および拡散光の透過率の角度分布を計算する方法を提案した。ここでは金属粒子に関する計算例を示

したが、この方法は誘電体粒子のクラスターにも適用可能であり、また任意形状の金属、非金属の単一粒子にも適用可能である。

引用文献

- 1) 村田, “工業測色学”, 住友化学株式会社 (1968).
- 2) S.Chandrasekhar, “Radiative Transfer”, Dover Publications Inc., New York (1960).
- 3) P. S. Mudgett, and L.W. Richards, *Applied Optics*, **10** (7), 1485 (1971).
- 4) A. Ishimaru, “Wave propagation and scattering in random media”, IEEE Press, New York (1997).
- 5) P. W. Barber, and S. C. Hill, “Light scattering by particles: computational methods”, World Scientific, Singapore (1990).
- 6) K. S. Kunz, and R. J. Luebbers, “The Finite difference Time Domain Method for Electromagnetics”, Chapter 8, CRC Press, Boca Raton (1993), p.123-162.
- 7) S. Banerjee, T. Hoshino, and J. B. Cole, *J. Opt. Soc. Am. A*, **25**(8), 1921 (2008).
- 8) B.E Burrows, Chi O. AO, F.L. Teixeira, J.A. Kong, and L. Tsang, *IEICE Trans. Electron.*, E83-C (12), 1797 (2000).
- 9) M. Abramowitz, and I. A. Stegun, eds., “Handbook of Mathematical Functions (with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables)”, Section 25.4, Integration, Dover (1972).
- 10) A. da Silva, M. Elias, C. Andraud, and J. Lafait, *J. Opt. Soc. Am. A*, **20** (12), 2321 (2003).
- 11) C.F Bohren, and D. R. Huffman, “Absorption and scattering of light by small particles”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim (2004).
- 12) W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, “Numerical recipes in C. The Art of Scientific Computing”, second ed., Cambridge University Press (1992).
- 13) P.B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6** (12), 4370 (1972).

PROFILE



バナジー シヤツシテイー
Saswatee BANERJEE

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
主任研究員



中塚 木代春
Kiyoharu NAKATSUKA

住友化学株式会社
情報電子化学品研究所
シニア・リサーチ・スペシャリスト