

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 粒子をはかる

January 1992 ■ No.4

光と物質の相互作用
—光学定数の由来について—

Interaction of Light with Medium
-Origin of Optical Constants-

中井祥夫
Yoshio NAKAI

(Pages4-11)

株式会社 堀場製作所

光と物質の相互作用

—光学定数の由来について—

Interaction of Light with Medium

—Origin of Optical Constants—

はじめに

光と物質の相互作用といえば光学定数のスペクトルに関する物理学に尽きると言うことができます。つまり、気体、液体、固体等の各種の媒質について光の屈折率や吸収係数などの光学定数の波長による変化が測定できれば、すべての情報が揃うわけですが、他方、電磁気学の側からいえば、物質の誘電率と誘電損失が電磁波の周波数によってどの様に変化するかが測定できればよいわけですが、ご承知のように19世紀の終り頃、マクスウェルの偉大な業績によって光とは電磁波のことであると判明しましたので、以下ではこれらの光学定数を電磁気学的な定数であらわしてみようと思えます。

1. 光の電磁気学

よく知られているように媒質中の電磁波はマクスウェルの電磁方程式で記述されます。マクスウェルの電磁方程式は電気及び磁気に関するガウスの定理とアンペールの法則、ファラデーの法則に基づく四つの方程式からなっており、これらから電磁波に関する有名な波動方程式が導かれます。マクスウェルの最大の業績は、光が電磁波の一種で、しかも厳密に横波として媒質中を進むということに認識したことにあります。ファインマンの有名な教科書から言葉を借りますと「恐らく19世紀を通じての物理学の歴史の中で最も劇的な瞬間は、1860年代のある日、J.C.マクスウェルが電気と磁気の法則と光の性質に関する法則とを結合したときに訪れた」ものがあります。(ファインマン物理学 II, p.24, 岩波書店, 1988)

真空中の光の速度を c 、絶縁媒質の屈折率を n 、誘電率を ϵ とするとき、波の速度は c/n にひとしく、 n は $(\epsilon)^{1/2}$ に等しい量です。透明でない媒質中では波は進行すると共にエネルギーを失うような減衰波となります。減衰の仕方は波の振動数によっていろいろと変化します。他方、誘電率が周波数とともに変化したり、屈折率が波長とともに変化する様子は分散とよばれます。分散には正常分散と異常分散とがありますが、これらについては後でNaClを例に取り上げて少し詳しく説明します。

実験からは媒質の誘電率と電気伝導率が求まりますから、それらの値から見積もることの出来る屈折率と吸収係数の大きさが実測の結果と一致するか否かを試すことができるはずであります。ところがマクスウェルの理論が出たとき、ただちにこの様なチェックをするための実測がされましたが理論と実験はまったく一致しませんでした。実はこの不一致こそ、媒質の構造をもっと詳しく知るための手がかりとなるものですが、手がかりの第一は誘電率や電気伝導率が周波数によって変化する



京都大学名誉教授

中井祥夫

Yoshio Nakai, Dr.Sci.

理学博士

京都産業大学講師

堀場製作所顧問

〈略歴〉

1947年 京都大学理学部卒業

1957年 同教養部助教授

1959~61年 米国ロチェスター大
学研究員

1967年 京都大学理学部教授

1990年 同退官

〈研究分野〉

物性光学

真空紫外固体分光学

シンクロトロン放射分光光学

〈研究業績〉

アルカリハライドを中心とする
絶縁体結晶における色中心ない
し励起子の実験的研究

H. フレーリッヒ著『誘電体論』,

B. ロッシ著『光学』(吉岡書店)

共訳

〈趣味〉

園芸と音楽鑑賞。

(時折、年末には第九の合唱にま
ぎれこむ癖あり)

家族は妻、娘2人(長女、三女)、

雑種犬1匹

と考えることであります。筆者の専門である物性光学とか固体電子論の重要な部分
はもっぱら誘電率や電気伝導率の周波数による変化の原因をつきとめることにある
といっても過言ではありません。

2. 分散と吸収

分散や吸収の光学は殆どがローレンツ(Lorentz)とドゥルデー(Drude)の議論に基
づいています。一般に絶縁体における束縛電子はローレンツ・モデルで記述され、
金属の自由電子はドゥルデー・モデルで記述されます。両者とも非常に簡単で且つ
大胆な古典的モデルであるのに、固体の光学的性質を議論するときに取り分け役に
立ち、そこに出てくる物理量に関して適当な読み替えをしてやれば基本的な考え方
はまったく変えること無くそのまま量子論へ移行して一般化出来ます。この点は大
変見事なモデルであると言うほかありません。

3. ローレンツ振動子

原子や分子に電場がかかると、なかの電子の平衡位置がずれることによって分極
します。これらの電子に対しては元の位置からのずれ x に比例した復元力 (ax) が
働いていると考えます。電子の電荷を $-e$ として電場 E から受ける力 $(-eE)$ が復元
力 (ax) と釣り合うと考えますと $x = (-eE/a)$ となりますから、この分極によって誘
起される双極子能率は

$$-ex = (e^2 E/a) = \hat{\alpha} E$$

となって誘起された双極子能率は電場 E に比例することがわかります。このときの
比例係数 $(\hat{\alpha} = e^2/a)$ は分極率とよばれる重要な物理量であります。

以上は静電場がはたらく場合の話ですが、外からの電場が振動するときは、電子
が質量をもつ為に慣性を示すことや、電子には弾性的な復元力が働くこと以外に、
速度に比例するような摩擦力がはたらくことを考える必要が生じます。

原子や分子の中の電子は原子核からの電氣的な引力で束縛されていると考えるの
が普通ですが、ここでは大胆にも原子核の存在を無視して、電子は電場のないとき
の平衡点を中心として特定のバネで繋がれて直線往復運動をするものと仮定しま
す。量子力学の理論に基づいた原子や分子の描像によりますと、光との相互作用を
考えるかぎり電子はあたかも上述のようなばねで支えられたときと同じ運動をする
ものとして取り扱っても一向に構わないのです。このとき、ニュートン力学にもと
づく電子の運動方程式は次のようになります。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\Gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE$$

第二項の Γ は減衰力の大きさに対応した係数です。第三項は電子の位置のずれ、 x 、に比例した復元力を意味しています。外力 $(-eE)$ も Γ もともにゼロのときは上式は簡単な単振動の式となり、それを解いて得られる単振動の固有振動数が ω_0 であります。 $\Gamma \neq 0$ のときは減衰振動となり、 x は例えば図1のような時間変化をします。

そこで、外力のもとになる電場 E は \cos 関数のように時間的振動をすると考えて、 $E = E_0 e^{i\omega t}$ の実数部分によってあらわされると仮定し、 x の時間変化も $x = x_0 e^{i\omega t}$ の実数部分、つまり \cos 関数であらわされると仮定しますと、上式の解は次のようになります。

$$x = \frac{(e/m)E}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma}$$

すなわち、振動は図1のように減衰せず、外から加わる電場と同じ周期で、振幅一定の振動をしますが、摩擦力のため振動の位相は遅れますし、振幅は外から加える電場の角振動数 (ω) が変わるとともに大きく変化します。このとき、分極率 $\hat{\alpha}(\omega)$ は静電場のときと同様に考えて、

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma} \quad \dots\dots(1)$$

となります。摩擦項 Γ がゼロでないので分極率は複素数となります。このため、双極子能率 p の振動は原子に作用した電場の振動からは少し遅れたものになります。

単位体積に N ケの分子が含まれるとすると全体の分極 P は

$$P = Np = N\alpha E$$

となります。この式は分子が互いに遠く離れていて分子間の相互作用がないと見なすことのできる気体については正しいのですが、液体や固体の場合には近くにある他の分子との相互作用を考慮しますと、分子に作用する実効的な電場は E ではなく $E + (4\pi/3)P$ となります。即ち、ローレンツ補正項と呼ばれる電場 $(4\pi/3)P$ が加わります。この補正項は固体効果の一種と考えられますが、以下では簡単のため補正項は無視して電場は E に等しいと仮定します。*

媒質の誘電率はよく知られた $D = \epsilon E = E + 4\pi P$ の式で定義されますが、分極率が複素数だと ϵ も複素数となりますので

$$D = \hat{\epsilon} E = E + 4\pi P$$

と書くことにします。この時、複素誘電率、 $\hat{\epsilon}$ 、は

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N\hat{\alpha},$$

となります。この式に(1)の $\hat{\alpha}$ を入れますと、誘電率の周波数による変化の一般式(誘電関数ともいいます)は次のようになります。

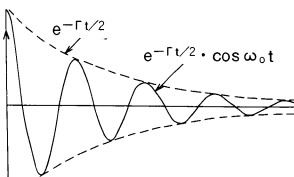


図1 コサイン型の減衰振動
A damped oscillation of cosine type

(*)このような簡単な補正項では話のかたづかない固体効果もあります。その著しい例が後に述べますポラリトンです。

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad \dots\dots\dots (2)$$

そこで、複素誘電率を

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

のように実数部と虚数部とに分けて書いてみますと、数学でいう有理化の手続きをへて、最終的には ϵ_1 と ϵ_2 は次のようになります。

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで ϵ_1 と ϵ_2 の周波数による変化について考えてみることにします。図2は $\epsilon_1 - 1$ と ϵ_2 の ω による変化を描いたものです。この図で ϵ_2 のカーブは ω_0 を中心とする釣鐘型となっており、後述の(10)式でもわかりますように吸収に対応します。 ω_0 でのピーク値は

$$\epsilon_2(\max) = (4\pi e^2/m) / \Gamma\omega_0$$

で与えられます。このカーブの半値幅(full width at half maximum)が Γ となることは簡単な計算で確かめることができます。

ϵ_2 が吸収に対応する理由について考えてみます。一般に、強度 I_0 の単色光が媒質中を厚さ r だけ進んだとき、その強度が I となったとすると、媒質中での強度の変化は $I = I_0 e^{-\alpha r}$ と表わされます。 α は波の進行方向に沿って単位長さ当りの減衰の割合を表わす量で、吸収係数(absorption coefficient)とよべれます。ふつう、 cm^{-1} を単位として表します。マクスウェル方程式をとりて媒質中を進む平面波は指数関数を使って

$$E = E_0 [\exp(i(\frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot r - \omega t))] \quad \dots\dots\dots (6)$$

のようにあらわされます。ここに、

$$\hat{n} = n - i\kappa \quad \dots\dots\dots (6)$$

は複素屈折率とよばれる量で、実数部(n)は普通の屈折率、虚数部(κ)は消衰係数(extinction coefficient)となります。 κ も n と同じく無次元の量です。

ここで、複素屈折率 n を上式に入れて整理してみますと

$$E = E_0 [\exp(-\frac{\omega}{c} \kappa r)] [\exp(i(\frac{\omega}{c} n r - \omega t))] \quad \dots\dots\dots (7)$$

となって、減衰する因子(はじめにある実数の指数項)と振動する因子(あとにある虚数の指数項)とが現われてきます。 κ は上述の吸収係数 α に比例する量で、光の強度 I は振幅の2乗(E^2)に比例しますから、

$$\alpha = 2\kappa (\omega/c) \quad \dots\dots\dots (8)$$

となることがわかります。つまり、(7)式は (c/n) という位相速度で進む波の振幅を

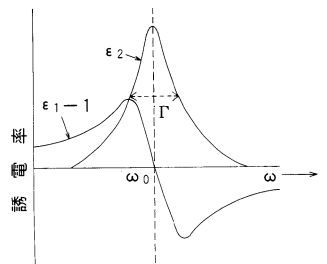


図2 減衰調和振動子の複素誘電率。実数部($\epsilon_1 - 1$)と虚数部(ϵ_2)を角振動数に対して描いたもの。
The real and imaginary parts of the complex dielectric constant for damped harmonic oscillators

あらかし、その強度は単位長さ当り、 α で減衰して行くことになります。波の波長を λ としますと $\lambda = 2\pi c/\omega$ ですから(8)から $4\pi\kappa = \alpha\lambda$ となります。つまり波の強度は1波長進むごとに $4\pi\kappa$ の割合で弱くなると考えることも出来ます。冒頭でも触れましたが、透明体でよく知られた $n = (\epsilon)^{1/2}$ の関係に対応して、吸収媒質でも $n^2 = \epsilon$ が成り立つと考えて、この式に(3)と(6)の関係を入れますと、

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad \dots\dots\dots (10)$$

がえられ、 ϵ_2 が吸収に対応した量であることがわかります。

共鳴角振動数 ω_0 の近くの領域を除きますと ϵ_1 はいつも ω が増加すると共に増加しており、この領域は正常分散(normal dispersion)領域とよべれます。ところが、 ω_0 の近くでは ϵ_1 は ω が増加するとともに減少しており、この部分は異常分散(anomalous dispersion)領域とよべれます。この部分の幅は(4)の微分を0とおいて求めることができ、 ϵ_1 の極大となる角振動数を ω_m として

$$(\omega_0 - \omega_m) \sim (\Gamma/2)$$

という結果となります。

よくお目にかかる光学定数に反射率(reflectivity)がありますが、屈折率 n 、消衰係数 κ 、をもった媒質の表面で光が反射される場合の反射率は、反射面での境界条件をマクスウェルの電磁方程式に適用すれば簡単に求めることが出来ます。反射率は一般に入射の角度や光の偏光面の方向によっていろいろと変化しますが垂直入射の場合は簡単で、媒質の n と κ のみであらわすことが出来ますので結果だけを示しておきます。

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$

4. NaCl の誘電分散

図3は種々の方法で測定されたNaClの誘電率 ϵ_1 の広い範囲に亘ってのスペクトルを模式的に示したものです。低周波領域での誘電率は静電誘電率(static dielectric constant) ($\epsilon_s = 5.6$)とよべれます。その大きさは 10^{10} ヘルツまではわずかながら徐々に増加します。 $\sim 10^{13}$ ヘルツと $\sim 10^{16}$ ヘルツの近傍ではそれぞれ顕著な異常分散がみられます。異常分散の領域での様子は図2に示した($\epsilon_1 - 1$)のカーブの様子とよく似ていますが、誘電率は高周波数側で必ず小さくなっていることに注意していただきたいと思います。二ヶ所の異常分散のうち低周波数側のものは結晶の格子振動との共鳴によって生じており、高周波数側のものは電子遷移(つまり励起子吸収)との共鳴によってひきおこされている異常分散です。図3は非常に簡単な概念

図で、実際は格子振動にも、電子遷移にもそれぞれ数種類の共鳴周波数があり、その各々が異常分散となりますので誘電分散のカーブは複雑になります。

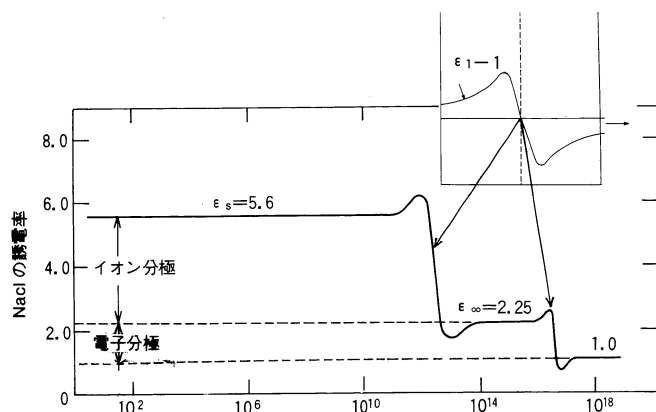


図3 NaClの誘電率 (広範囲の角振動数 ω について模式的に描いたもの)
The dielectric constant of NaCl over a wide range of frequencies
A schematic drawing

NaClで見られる二ヶ所での異常分散($\sim 10^{13}$ ヘルツと $\sim 10^{16}$ ヘルツ)の中間の領域での誘電率は光学的誘電率($\epsilon_{\infty} = 2.25$)とよばれます。静電誘電率の周波数領域から見るとこの領域の周波数は殆ど ∞ とみなしてもよいので ϵ_{∞} と記されたのだと思います。この領域ではイオン振動の固有振動数よりも電場の振動数の方が高いため、

質量の大きいイオンは電場の変化について行けず、イオンの振動は起りません。イオンは立ちすくむわけですが、しかし電子は軽いので電場の振動について行くことができます。それゆえ、誘電率への寄与をするのは電子分極(electronic polarization)のみとなります。図3で 10^{12} ヘルツ付近での、異常分散の高周波数側で誘電率が小さくなるのは、イオン分極(ionic polarization)からの寄与が無くなってしまふからであります。

図3の右端はX線ないしは γ 線の領域で、誘電率は異常分散領域での小さい値から徐々に増加して最終的には真空の誘電率(=1)に下の方から漸近して行きます。この場合は電子の固有振動数よりも電場の振動数のほうが高いので、そこでは電子すらも立ちすくむことになり、電子分極からの寄与が無くなってしまいます。この領域では電磁波に応答できるものがもはや何者も存在しなくなって真空と同じ状況になってしまうといふことができます。

5. ポラリトン

以上述べてきました異常分散には必ずポラリトン(polariton)とよばれる特別の振動状態が付随します。ポラリトンと言うのは媒質中の電磁波とそれから生じた電気双極子による分極波(polarization wave)との再結合による連成振動の状態です。

連成振動とは二つの振子(AとB)を図4のように、弱いばねでつないだときの振動のことです。ばねでつながれていないときには、AとBはそれぞれ独立に ω_0 という固有振動数で振動します(縮退といいます)が、ばねでつながると、二種類の基準振動モードが発生します。それらはAとBがいつもほぼ同じ方向に動いて ω_1 で振動するCモードと、AとBがいつも反対方向に動いて ω_2 で振動するDモードであります。このときCモードの振動では、ばねがあまり伸び縮みしないので ω_1 は ω_0 とほとんど変わりませんが、Dモードの振動ではばねの伸縮をとるため必ず $\omega_2 > \omega_0$ となります。同じ固有角振動数(ω_0)を持つ二つの振動(A, B)が、ばねによる相互作用のために縮退が解けて ω_1 と ω_2 という二つのモード(C, D)に分裂してしまうというわけです。

一般にイオン結晶の格子振動では正負のイオンが互いに反対の方向に変位してイオン分極を生じる結果、双極子モーメントが誘起されるような振動のモードが存在し、光学フォノン(optical phonon)と呼ばれております。この分極波の振動のうちで横波モードのものは波長と振動数さえ一致すれば、力学的な刺激によっても誘起されるし、電磁気的な刺激によっても誘起されるわけです。つまり同じ振動数を持った電磁波の横波振動(図4でのA)と結晶格子で生じる力学的なイオン分極波の横波振動(図4でのB)とが連成されて新しい振動モード(CとD)が発生することになります。これがポラリトンといわれる連成振動状態で、先程のCモードに当るものをロウワー・ポラリトン、Dモードに当るものをアッパー・ポラリトンと呼びます。これらのポラリトンは格子振動によって生じるポラリトン

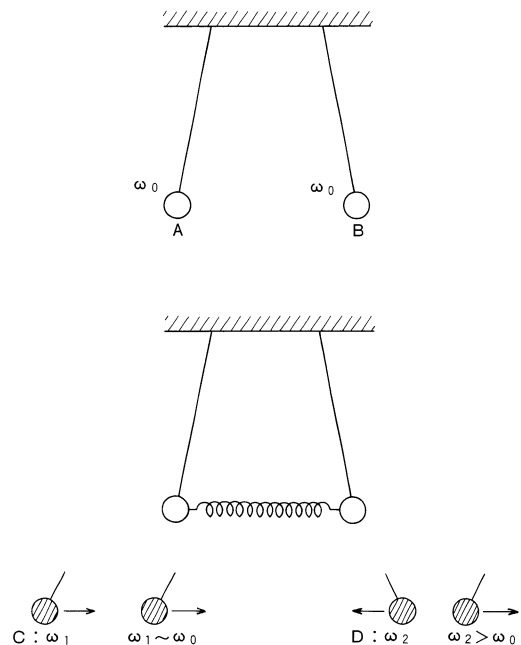


図4 連成振子と二つの基準振動モード
A coupled oscillator and two modes of normal vibration

であるため、特にフォノン・ポラリトン(phonon polariton)よばれます。格子振動の分極波の場合とまったく同様に、電子状態の励起に伴う電子分極波(励起子のことです)の場合でも同じような連成振動モードが発生し、励起子(exciton)に起因するポラリトンであるため励起子ポラリトン(exciton polariton)とよばれます。

電磁波と分極波やそれらの連成波について角振動数 ω と波数(波長の逆数)との関係を描いたのが図5であります。点線及び一点鎖線は連成されるまえの電磁波と分極波をあらわしており、それらが結合して実線で示したようなアッパーとロウワーの二つのポラリトンになります。結晶に入射した光(電磁波)はただちにどちらかのポラリトンとなって結晶中を伝わり、表面に到着するとそこで同じ角振動数を持った光(電磁波)に転換されて結晶外に出ていきます。横波の光学フォノンのスペクトルや自由励起子からの発光スペクトルなど、最近はよくこのモデルを用いて説明されていますので、詳しい内容については Kittel の教科書(固体物理学入門, 6版. 上巻, p.290, 丸善, 1990)を見ていただきたいと思います。

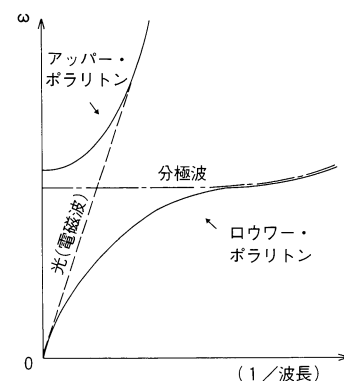


図5 光(電磁波)と分極波からつくられるポラリトンの二つのモード
Polaritons are produced as a result of coupling between electromagnetic wave and polarization wave

Interaction of Light with Medium —Origin of Optical Constants—

A brief discussion is made on the interaction of light wave with medium by explaining the physical meaning of various optical constants derived from a classical dispersion theory based on Lorentz model for bound electrons. Features of dielectric dispersion curve are explained in NaCl as an example. Importance of polariton aspects is pointed out as a typical example of the interaction of radiation with polar crystals.

