

# 「物質の光学的性質」

(2016. 5. 6 改訂)

岡村英一（徳島大学大学院 理工学研究部応用化学系）

（無断転載、無断転用を禁じます）

## 1. 真空中の電磁波

- 1-1. 波としての光、電磁波
- 1-2.  $\vec{E}$ 、 $\vec{B}$  と 4 つの Maxwell 方程式
- 1-3. 波動方程式
- 1-4. 電磁波が運ぶエネルギーとポインティング・ベクトル

## 2. 物質中の電磁波：分極の発生（マクロなモデル）

- 2-1. 電場、磁場中の物質に生じる分極と磁化
- 2-2. 分極電荷、分極電場、内部電場
- 2-3. 物質中における Maxwell 方程式
- 2-4. スネルの法則（屈折の法則）
- 2-5. 時間に依存する分極と変位電流
- 2-6. 振動する電場、分極、電流の位相と複素平面表示
- 2-7. 複素数表示した  $\sigma$ 、 $\chi$ 、 $\varepsilon$  の間の関係
- 2-8. 振動電場、磁場に対する Maxwell 方程式
- 2-9. 物質による電磁波の吸収
- 2-10. 境界面での電磁波の反射
- 2-11. 実験結果からの光学定数の導出、Kramers-Kronig の関係式

## 3. 電磁波と物質の相互作用：ミクロなモデル

- 3-1. 束縛された電子の古典的扱い：ローレンツモデル
- 3-2. ローレンツモデルによる光学スペクトル
- 3-3. 量子力学における光吸収
- 3-4. ローレンツモデルの結果に対する量子力学の効果
- 3-5. 格子振動の光スペクトル実測例
- 3-6. 自由電子の光学応答の古典的モデル：ドルーデモデル
- 3-7. ドルーデモデルでの光学スペクトル、プラズマ反射
- 3-8. バンド構造の効果
- 3-9. 様々な物質のバンド構造
- 3-10. 現実の物質における光スペクトル

## 4. 光物性の実験技術

- 4-1. 原理
- 4-2. さまざまな光源
- 4-3. さまざまな分光器
- 4-4. 光検出器
- 4-5. 実験で求めた光反射率からの光学応答の導出

## 5. 光物性の実験例

## 6. 参考文献

付録：Kramers-Kronig の関係式

# 1. 真空中の電磁波

## < 1-1 : 波としての光=電磁波 : 真空中の場合 >

- 直交する電場ベクトル  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  と磁場 (磁束密度) ベクトル  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  が、互いに誘導しあいながら波長  $\lambda$ 、速度  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  で伝播する。 ( $\epsilon_0$ 、 $\mu_0$  はそれぞれ真空の誘電率および透磁率)
- 平面波で直線偏光の場合、ある時刻  $t$  における  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  と  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  を図示すると、例えば図 1 のようになる。

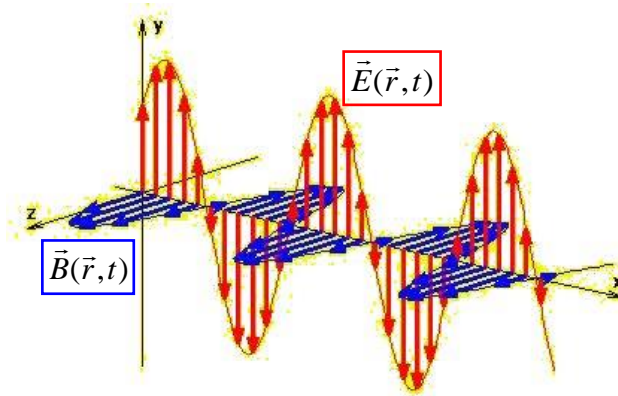


図 1 : ある時刻における電磁波の位置依存性

- 図 1 の場合、数式で表すと

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)\right] \vec{e}_y = E_0 \cos(kx - \omega t) \vec{e}_y \quad (1-1)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - ct)\right] \vec{e}_z = B_0 \cos(kx - \omega t) \vec{e}_z \quad (1-2)$$

$k = 2\pi/\lambda$  は波数、 $\omega = 2\pi\nu = 2\pi(c/\lambda)$  は角速度 (角振動数)。球面波の場合は伝播するに従って振幅が減衰する。(実際の電波はもちろん球面波である)

< 1-2 :  $\vec{E}(\vec{r},t)$ 、 $\vec{B}(\vec{r},t)$  と 4 つの Maxwell 方程式 >

電荷密度を  $\rho(\vec{r},t)$ 、電流密度  $\vec{i}(\vec{r},t)$  とする。以下では式を見やすくするため  $\vec{E}(\vec{r},t)$ 、 $\vec{B}(\vec{r},t)$ 、 $\rho(\vec{r},t)$ 、 $\vec{i}(\vec{r},t)$  をそれぞれ単に  $\vec{E}$ 、 $\vec{B}$ 、 $\rho$ 、 $\vec{i}$  と表記する。

(1) 電場に関するガウスの法則 :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (1-3a) \quad \text{または} \quad \int_S E_{\perp} dS = \frac{1}{\epsilon_0} \int_V \rho dV \quad (1-3b)$$

(閉曲面  $S$  を外向きに貫く電場の垂直成分  $E_{\perp}$  の面積分は、 $S$  が囲む電荷の合計で与えられる)

(2) 磁場に関するガウスの法則 :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1-4a) \quad \text{または} \quad \int_S B_{\perp} dS = 0 \quad (1-4b)$$

(閉曲面  $S$  を外向きに貫く磁場の垂直成分の面積分は必ずゼロになる。すなわち磁荷 [磁気単極子、単独の  $N$  極] は存在しない。)

(3) アンペールの法則 :

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \left( \vec{i} + \epsilon_0 \frac{d\vec{E}}{dt} \right) \quad (1-5a) \quad \text{または} \quad \oint_C B_{\parallel} dl = \mu_0 \int_S \left( i_{\perp} + \epsilon_0 \frac{dE_{\perp}}{dt} \right) dS \quad (1-5b)$$

(閉曲線  $C$  に沿った磁場の周回線積分は、 $C$  が囲む面  $S$  を貫く電流の面積分で与えられる。すなわち電流はその周りに渦状の磁場を生じる。右辺第 2 項は変位電流を表し、たとえ巨視的な電流が流れていなくても、時間変化する電場があれば磁場が生じる。)

(4) 電磁誘導の法則 :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \quad (1-6a) \quad \text{または} \quad \oint_C E_{\parallel} dl = -\int_S \frac{dB_{\perp}}{dt} dS \quad (1-6b)$$

(閉曲線  $C$  に沿った電場の周回線積分は、 $C$  で囲まれる面  $S$  を貫く磁場の垂直成分の面積分で与えられる。すなわち磁場の時間変化は電場、従って起電力を生じる。)

### < 1 - 3 : 波動方程式 >

真空中において電荷も電流も無いとき ( $\rho=0, \vec{i}=0$ ) を考える。このとき、(1-5a), (1-6a)の2式を連立微分方程式として解き、その過程で(1-3a), (1-4a)を利用することにより、 $\vec{E}(\vec{r},t)$  および  $\vec{B}(\vec{r},t)$  が満たす関係式

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r},t) - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1-7)$$

$$\nabla^2 \vec{B}(\vec{r},t) - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}(\vec{r},t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1-8)$$

が導かれる。これらの式は、いずれも早さ  $v$  で伝播する波動が満たすべき波動方程式

$$\nabla^2 f(\vec{r},t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f(\vec{r},t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1-9)$$

の形をしている。両者を比較して電磁波の速さ  $c$  は、

$$c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \quad (1-10)$$

となる。

### < 1 - 4 : 電磁波が運ぶエネルギーとポインティング・ベクトル >

・ポインティングベクトル=単位面積を単位時間あたり通過する電磁波のエネルギー

$$\vec{S}(\vec{r},t) = \frac{1}{\mu_0} \vec{E}(\vec{r},t) \times \vec{B}(\vec{r},t) \quad (1-11)$$

ここで単位は  $[\text{J sec}^{-1} \text{ m}^{-2}] = [\text{W m}^{-2}]$ 。

・Maxwell 方程式より、電磁波の振幅  $E_0$  および  $B_0$  について

$$E_0 = cB_0 \quad (1-12)$$

である ( $B_0$  と  $E_0$  の比は決まっている)。よって  $S(\vec{r},t)$  の時間平均値  $\bar{S}$  は、

$$\bar{S} \propto E_0^2 \propto B_0^2 \quad (1-13)$$

(電磁波の平均エネルギーは、電場振幅の2乗、磁場振幅の2乗に比例する)

## 2. 物質中の電磁波：分極の発生（マクロなモデル）

### <2-1：電場、磁場中の物質に生じる分極と磁化>

電場  $\vec{E}_0$  の元におかれた誘電体（絶縁体）は、巨視的な電気双極子モーメントを生じる。

単位体積あたりの電気双極子モーメントを分極とよび、 $\vec{P}$  で表す。

#### <分極が生じるメカニズム 1：非極性誘電体の場合>

- ・ 電場がない時、各原子（分子）における正負電荷の重心は一致。（図 2 a）
- ・ 電場  $\vec{E}_0$  を加えると、正負電荷の重心が相対的に  $\vec{u}$  ずれる（図 2 b） → 電気双極子モーメント  $\vec{p} = q\vec{u}$  を生じる。（ $q$  は正負の電荷量）
- ・ 物質全体では単位体積あたり  $\vec{P}$  の電気双極子モーメント。（誘電分極）

#### <分極が生じるメカニズム 2：極性誘電体の場合>

- ・ 各原子・分子が元々電子双極子モーメントを持っている（水分子など）が、外部電場がない時は全体として  $\vec{P} = \mathbf{0}$  である。（図 2 c）
- ・  $\vec{E}_0$  が加わると各原子、分子での双極子モーメントの向きが部分的に揃い、全体として  $\vec{P}$  を生じる。（図 2 d）

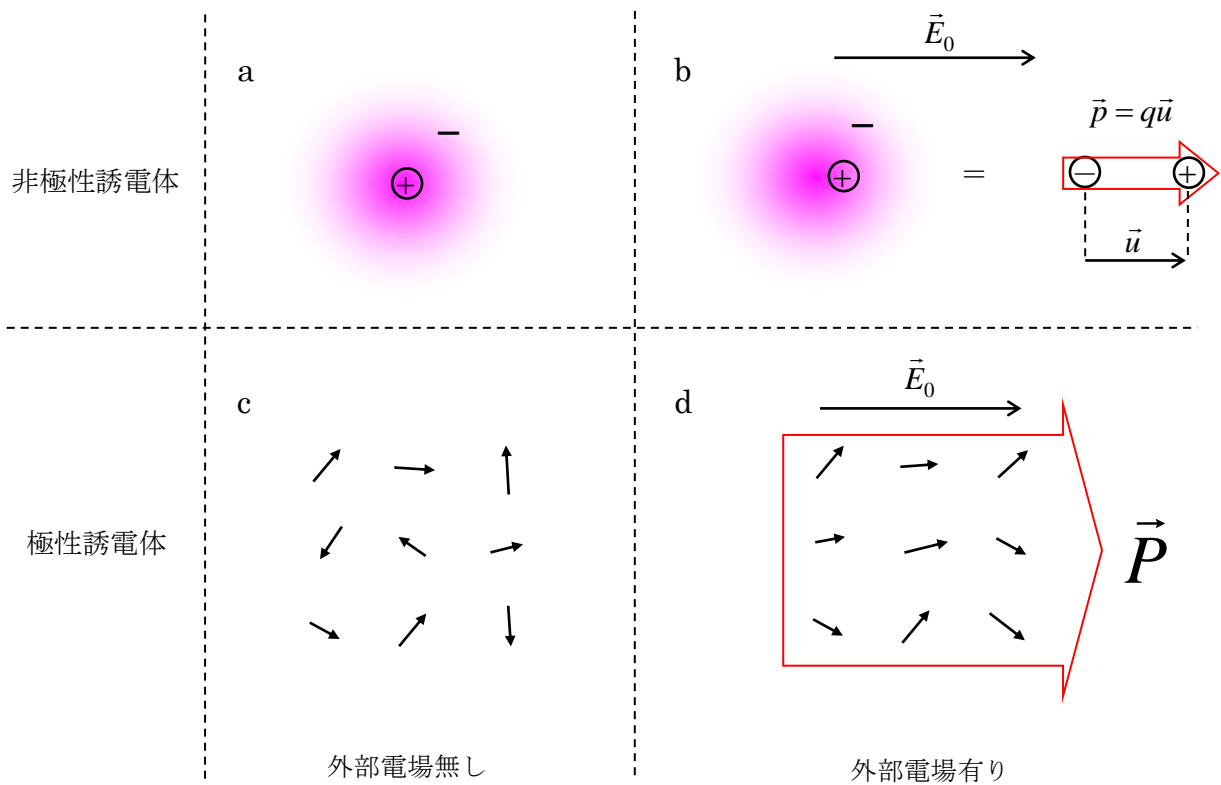


図 2：非極性誘電体、極性誘電体の外部電場下における振る舞い

- ・外部磁場  $\vec{B}_0$  の元におかれた場合は、同様に物質全体として単位体積あたり  $\vec{M}$  の磁気双極子モーメントを生じる。
- ・外部電場や磁場を加えなくても、巨視的な分極や磁化を持っている物質もある。これらは強誘電体、強磁性体と呼ばれ、上で述べた状況とは異なる。

### < 2-2 : 分極電荷、分極電場、内部電場 >

外部電場  $\vec{E}_0$  の元におかれた板状の誘電体を考える。(図4)

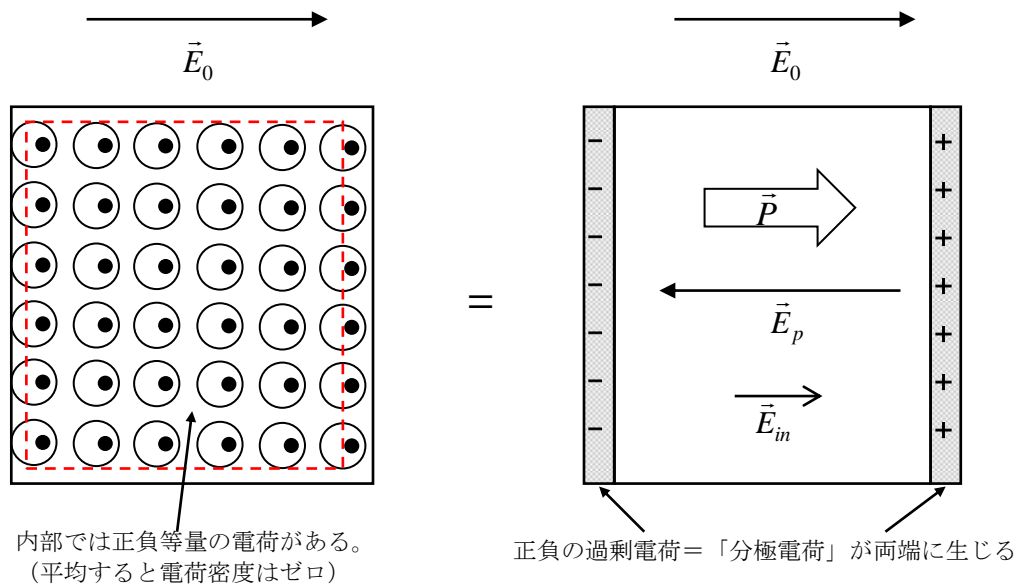


図3：外部電場の元におかれた誘電体の模式図

- ・表面に生じる過剰電荷 = 「分極電荷」は  $\vec{E}_0$  と逆向きの分極電場  $\vec{E}_p$  を生じる。外部から加えた電場  $\vec{E}_0$  は部分的にうち消され、内部の電場  $\vec{E}_{in}$  は以下で与えられる。

$$\vec{E}_{in} = \vec{E}_0 + \vec{E}_p, \quad |\vec{E}_{in}| = |\vec{E}_0| - |\vec{E}_p| \quad (2-1)$$

- ・例えば  $\epsilon = 10\epsilon_0$  で薄く広い誘電体に垂直に  $\vec{E}_0$  を加える場合  $\vec{E}_{in} = \frac{1}{10}\vec{E}_0$  となる。
- ・  $\vec{E}_{in}$  があまり大きくない時は  $\vec{P} \propto \vec{E}_{in}$  であり

$$\vec{P} = \chi \vec{E}_{in} \quad (2-2)$$

$\chi$  を分極率とよび、物質固有の性質を表す量である。

- ・比誘電率  $\epsilon/\epsilon_0$  および分極率  $\chi$  は、物質における分極の生じやすさを表す。(同じ外部電場でも、 $\epsilon/\epsilon_0$ 、 $\chi$  が大きい物質ほど大きな分極を生じる)

< 2 - 3 : 物質中における Maxwell 方程式 >

分極  $\vec{P}$  が存在する時、電束密度  $\vec{D}$  を以下のように定義する。

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2-3)$$

$\vec{E} = \vec{E}_{in}$  であり、外部電場  $\vec{E}_0$  とは異なる。

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{in} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E}_{in} + \chi \vec{E}_{in} = \epsilon \vec{E}_{in} \rightarrow \epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2-4)$$

同様に磁化  $\vec{M}$  が存在する時、磁場の強さ  $\vec{H}$  を以下のように定義する。

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2-5)$$

すると物質中の Maxwell 方程式は以下のようになる。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (2-6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2-7)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2-8)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2-9)$$

電場、磁場があまり大きくない場合、一般に  $\vec{D} \propto \vec{E}$ 、 $\vec{B} \propto \vec{H}$  である。このとき

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad (2-10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu \vec{H} \quad (2-11)$$

という比例関係が成り立つ。 $\vec{E}$  はやはり内部電場  $\vec{E}_{in}$  であり、外部電場  $\vec{E}_0$  ではないことに注意。 $(\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_0 + \vec{P})$  は間違い。 $(\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{in} + \vec{P} = \epsilon \vec{E}_{in})$  が正しい。 $\vec{H}$  も同様)  $\epsilon$ 、 $\mu$  は物質の誘電率および透磁率であり  $\epsilon > \epsilon_0$ 、 $\mu > \mu_0$  である。このとき波動方程式は

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (2-12)$$

となる。波動方程式(9)と比較して媒質中の光速  $v$  は、

$$v = 1/\sqrt{\mu \epsilon} \quad (2-13)$$

となる。(1-10)と比較して、媒質中の光速  $v$  は、真空中の光速  $c$  よりも小さい。

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (2-14)$$

を屈折率と呼ぶ。透明な物質は一般に非磁性体であり  $\mu \cong \mu_0$  なので、

$$n^2 = \epsilon / \epsilon_0 \quad (2-15)$$



< 2 - 4 : スネルの法則 (屈折の法則) >

- ・  $n$  が異なる媒質の境界面では、光速が変化するために屈折が起きる。
- ・ 図 3 のように屈折率  $n_1$  の媒質 1 から屈折率  $n_2$  の媒質 2 へ光が入る場合、入射角を  $\theta_1$ 、出射角  $\theta_2$  とすると、

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} \quad (2-16)$$

がなりたつ。(スネルの法則) 表 1 に代表的な物質の屈折率、比誘電率を示す。

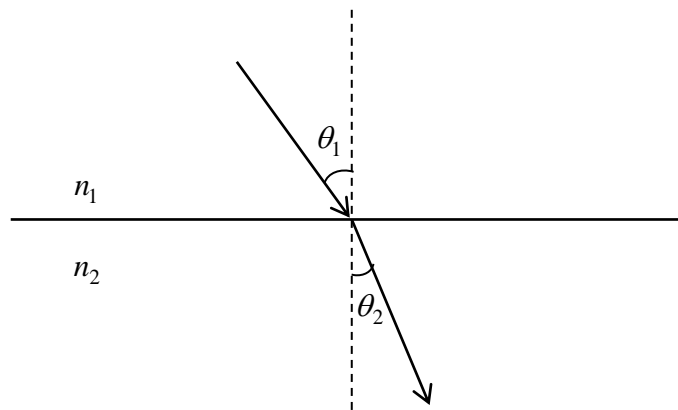


図 4 : 異なる媒質の境界面における光の屈折

表 1 : 様々な物質の可視光に対する屈折率

	空気	水	エチルアルコール	石英ガラス	プラスチック レンズ	ダイヤモンド
$n$	1.00026	1.33	1.36	約 1.5	約 1.7	2.42

< 2 - 5 : 時間に依存する分極と変位電流 >

- ・ 図 3 で、電場が時間と共に振動する場合を考える。→  $\vec{u}$  (正負の電荷の偏り) も振動するため、物質内部には実質的に電流が流れる。→ 「変位電流」とよぶ。
- ・ 変位電流は、導体に電池をつないだ場合に流れる「真電流」とは異なる。(実際に誘電体の端から端まで電荷が移動するわけではない。)
- ・ 変位電流密度 (単位面積あたりの変位電流) を  $\vec{i}_d$  [A/m<sup>2</sup>] とすると、

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p} = \frac{1}{V} \sum_i (q\vec{u}) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i (q \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}) = \vec{i}_d \quad (2-17)$$

- ・ 同様に、変位電流による電気伝導度  $\sigma$  は、通常の伝導度と同様に

$$\vec{i}_d = \sigma \vec{E}_m \quad (2-18)$$

< 2 - 6 : 振動する電場、分極、電流の位相と複素平面表示 >

- ・ 一般的に  $\vec{E}$  の振動と  $\vec{P}$ 、 $\vec{i}_d$  の振動の間には位相遅れがある。→ 物質中の電子やイオンの運動が、ミクロな「摩擦」を伴うため。
- ・ 位相差をあからさまに扱うため、まず電場を

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2-19)$$

とおく。ただし実際に観測される電場は(2-19)の実部である。

$$\text{Re} \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{観測される量}) \quad (2-20)$$

- ・ 複素平面で原点を中心に角速度  $\omega$  で回転する長さ  $E_0$  のベクトル  $\vec{E}$  を考え、その実軸への投影が実際の電場と考えればよい。(→ バネにつながれた重りの単振動は、その振幅と同じ半径の等速円運動を、バネの方向に投影したものであるのと同じ。)

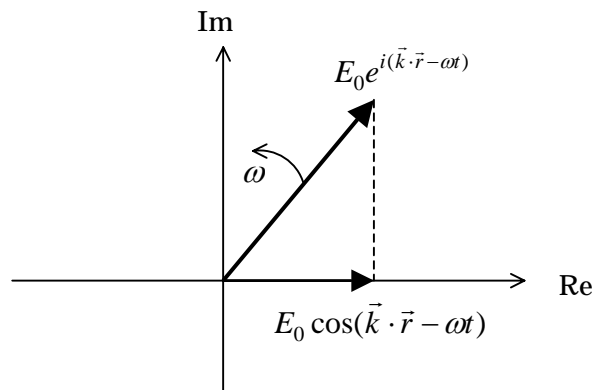


図 2 - 4 : 電場の複素平面表示

・同様に  $\vec{P}$ 、 $\vec{i}$  についても複素数として以下のように表す。

$$\vec{P} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E} \quad (2-21)$$

$$\vec{i}_d = (\sigma_1 + i\sigma_2)\vec{E} \quad (2-22)$$

$$\vec{D} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)\vec{E} \quad (2-23)$$

・まず  $\vec{P}$  について、 $i = e^{i(\pi/2)}$  であるから、以下を得る。

$$\vec{P} = (\chi_1 + i\chi_2)\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} = \chi_1\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} + \chi_2\vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (2-24)$$

(2-24)の第1項に比べて2項は位相が $\frac{\pi}{2}$ だけ大きく、図2-5のようになる。電流と電

場の(2-22)について同様に図示したのが図2-6である。(2-23)も同様に表示できる。

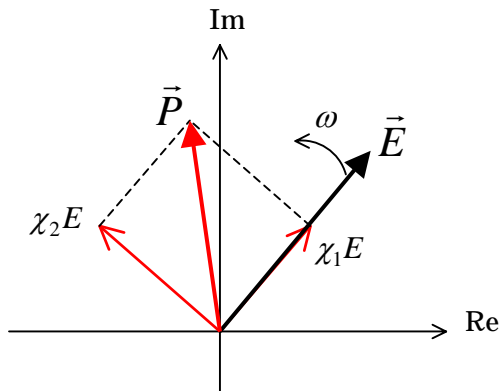


図2-5：電場と分極の複素平面表示例

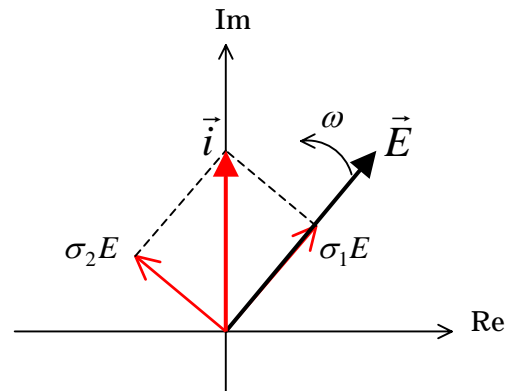


図2-6：電場と電流の複素平面表示

・ $\vec{E}$ 、 $\vec{P}$ 、 $\vec{i}_d$ 、 $\vec{D}$  はいずれも、複素平面上で原点を中心に角速度 $\omega$ で回転する長さ一定のベクトルと見なせる。

・これらの間の位相差は、複素平面上でそれぞれに対応するベクトルの間の角度である。

・現実に観測される量は、対応するベクトルの実部（実軸への投影）で与えられる。

（こうすると後で便利なだけで、この複素表示自身に深い物理的意味はありません）

< 2 - 7 : 複素数表示した  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\varepsilon$  の間の関係 >

・  $\vec{i}_d = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ 、 $\vec{P} = \chi \vec{E}$  より、 $\vec{i}_d = (-i\omega)\vec{P} = -i\omega(\chi_1 + i\chi_2)\vec{E} = (\sigma_1 + i\sigma_2)\vec{E}$  なので、

$$\sigma_1 = \omega\chi_2, \quad \sigma_2 = -\omega\chi_1 \quad (2-25)$$

・  $\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = (\varepsilon_0 + \chi)\vec{E}$  および(2-25)から

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \chi_1, \quad \varepsilon_2 = \chi_2 \quad (2-26)$$

・ (2-25)および(2-26)から、

$$\sigma_1 = \omega\varepsilon_2, \quad \sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \quad (2-27)$$

・  $\vec{E}$ ,  $\vec{P}$ ,  $\vec{i}_d$ ,  $\vec{D}$  だけでなく  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\varepsilon$  もすべて  $\omega$  の関数であることに注意。

< 2 - 8 : 振動電場、磁場に対する Maxwell 方程式 >

・  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$ 、 $\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$  において物質中の Maxwell 方程式(2-6)

~ (2-9)に代入。ただし真電荷  $\rho = 0$ 、真電流  $\vec{i} = 0$  とおく。以下を得る。

$$\vec{k} \cdot \vec{D} = \varepsilon \vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2-28)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0 \quad (2-29)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \varepsilon \vec{E} \quad (2-30)$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \mu \omega \vec{H} \quad (2-31)$$

(2-28) ~ (2-31)とベクトル公式  $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c} = (\vec{a} \cdot \vec{c})\vec{b} - (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c}$  を用いて、以下の関係を得る。

$$k^2 = \mu \varepsilon \omega^2 \quad (2-32)$$

これは  $k$  の振動数依存を与える式である。(2-13)(2-14)式を使って

$$n = k \left( \frac{c}{\omega} \right) \quad (2-33)$$

を得る。(2-32), (2-33)は電磁波の物質中における「分散関係」と呼ばれる。

< 2 - 9 : 物質による電磁波の吸収 >

$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(kr - \omega t)}$  において、 $k$  を複素数とする ( $k = k_1 + ik_2$ ) とすると

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(kr - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r + ik_2 r - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r - \omega t)} e^{-k_2 r} \quad (2-34)$$

光強度  $I(r)$  はポインティングベクトルで与えられ、電場の 2 乗に比例するので、

$$I(r) \propto \vec{E}^2 = E_0^2 e^{-2k_2 r} \quad (2-35)$$

となる。これを図示すると図 2 - 7 のようになる。

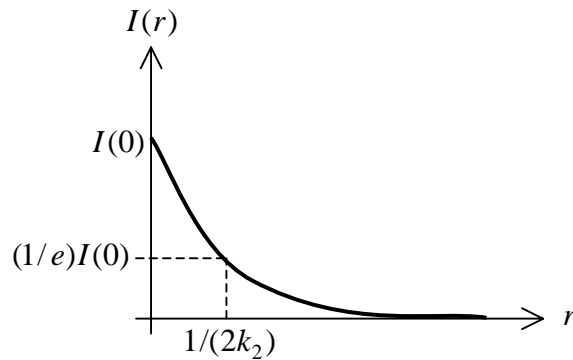


図 2 - 7 : 波数が複素数である場合の電磁波の強度

→  $k$  を複素数とすると、伝播とともに強度が減衰する (吸収される) 電磁波を扱うことができる。(吸収のある物質で、光の伝播と吸収を同時に扱える)

- (2-33)より  $n = k \left( \frac{c}{\omega} \right)$  であるから、 $k$  が複素数であれば  $n$  も複素数となる。
- (2-15)より  $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2$  であるから、複素誘電率を以下のように定義する。

$$\frac{1}{\epsilon_0} (\epsilon_1 + i\epsilon_2) \equiv (n_1 + in_2)^2 \quad (2-36)$$

両辺の実部と虚部をそれぞれ比較して、以下の関係式を得る。

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} = n_1^2 - n_2^2, \quad \frac{\epsilon_2}{\epsilon_0} = 2n_1 n_2 \quad (2-37)$$

- $n_2$  は電磁波の減衰を表す。透明な物質ではゼロとなる。
- $n_1$  は、 $n_2$  が小さい  $\omega$  領域では通常の屈折率に等しい。

- 以後は簡単のため  $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ,  $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_0}$ ,  $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_0}$  をそれぞれ単に  $\epsilon$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  とおく。(比誘電率)

$$\epsilon_1 = n_1^2 - n_2^2, \quad \epsilon_2 = 2n_1n_2 \quad (2-38)$$

- (2-38)を逆に解いて、

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right]^{1/2}, \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (2-39)$$

- 光の吸収(減衰)は、通常  $k_2$  ではなく吸収係数  $\alpha$  を用いて表す。光の進む距離を  $z$  とおくと、

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z} \quad (2-40)$$

(2-35)と比較して、(2-33)を用いると

$$\alpha = 2k_2 = \frac{2\omega n_2}{c} \quad (\text{単位は } 1/\text{m}。1/\text{cm} \text{ もよく使われる}) \quad (2-41)$$

### < 2-10 : 境界面での電磁波の反射 >

屈折率  $n_a$ ,  $n_b$  の物質の境界面での電磁波の反射、透過を考える。

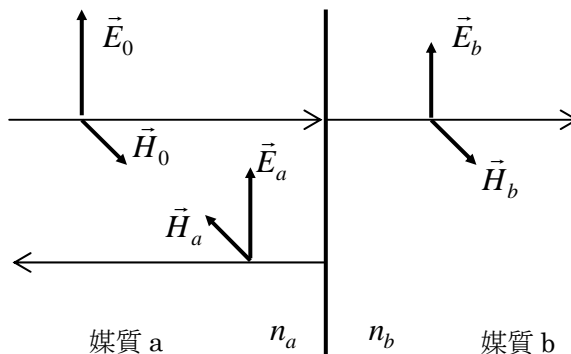


図 2-8 : 境界面における電磁波の反射と透過

簡単のため  $n_a$ ,  $n_b$  は実数(吸収はない)として、振幅を図 2-8 のようにおく。 $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$  に関する境界条件より、

$$E_0 + E_a = E_b, \quad H_0 - H_a = H_b \quad (2-42)$$

が成り立つ。また  $E$  と  $H$  は独立ではなく、Maxwell 方程式より  $\mu H = B =$

$$H_j = \sqrt{\frac{\epsilon_a}{\mu_a}} E_j \quad (j=0, a), \quad H_b = \sqrt{\frac{\epsilon_b}{\mu_b}} E_b \quad (2-43)$$

が成り立つ。非磁性体の場合  $\mu_a = \mu_b = \mu_0$  であり、(2-42), (2-43)を連立方程式として解いて

$$r = \frac{E_a}{E_0} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \quad (2-44)$$

- (2-44)より、 $n_a > n_b$  のとき  $r$  は必ず正になり、 $n_a < n_b$  の時は必ず負になる。

$$r = \frac{E_a}{E_0} = \begin{cases} \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} & (n_a > n_b \text{ の時}) \\ -\frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} & (n_a < n_b \text{ の時}) \end{cases} \quad (2-45)$$

すなわち  $n_a < n_b$  のときは入射波と反射波の位相が  $\pi$  ずれる。(高校の物理で天下りに習った結果です)

- あからさまに位相を導入して「複素反射率」を定義すると、より理解しやすい。

$$\hat{r} = r e^{i\theta}, \quad r = \left| \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right| \quad (2-46)$$

とおくと  $\theta$  は入射波と反射波の位相差を表し、 $-1 = e^{i\pi}$  であるから(57)より

$$\theta = 0 \quad (n_a > n_b \text{ の時}) \quad \theta = \pi \quad (n_a < n_b \text{ の時}) \quad (2-47)$$

- 反射する光強度の割合 = 反射率  $R$  は  $|r|^2$  で与えられる。

$$R = |r|^2 = \frac{|E_1|^2}{|E_0|^2} = \left( \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right)^2 \quad (2-48)$$

- 空気中で可視光をガラスに入射する場合を考えると、 $n_a$  は 1.0,  $n_b$  はほぼ 1.5 である。すると(2-48)より  $R$  は 4% になる。メガネやカメラのレンズでは、 $R$  をさらに減らすために「反射防止膜」という誘電体多層膜コーティングを行う場合が多い。(メガネレンズを斜めに光にかざすと緑やピンク色に見えるのはこのためである)

- 媒質に吸収がある場合  $n_a, n_b$  ともに複素数となる。簡単のため  $n_a = 1.0$  (空気)  $n_b = n_1 + in_2$  とおく。(空気中から吸収のある媒質への入射) このとき

$$\hat{r} = r e^{i\theta} = \frac{1 - n_1 - in_2}{1 + n_1 + in_2} \quad (2-49)$$

であり反射波の位相シフト  $\theta$  は 0,  $\pi$  以外の任意の値を取りうる。 $R$  は

$$R = |r|^2 = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (2-50)$$

< 2 - 1 1 : 実験結果からの光学定数の導出 (Kramers-Kronig の関係式) >

光学定数の実部と虚部は、それぞれ振幅応答と位相応答に対応している。例えば通常実験で測定される光反射率  $R(\omega) = |r(\omega)|^2$  は、(2-48), (2-49)から判るように位相の情報は含まない。すべての光学定数を決定するには、 $r(\omega)$  のみならず電場が反射する際の位相シフト  $\theta(\omega)$  も測定しなければならない。後述するようにこれら両方を共に測定できる実験手法もあるが、一般に実験が複雑となる。一方単純に  $r(\omega)$  だけを測定しても「Kramers-Kronig の関係式」を用いて  $r(\omega)$  を解析することにより、 $\theta(\omega)$  を求めることができる。

Kramers-Kronig の関係式によれば  $\theta(\omega)$  は  $r(\omega)$  によって以下のように表される。

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2-51)$$

ここで P はコーシーの主値 (Cauchy principal value) を表す。実験から求めた  $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$  を(2-51)式に代入して、数値積分を行うことにより  $\theta(\omega)$  を決定することができる。ここで現実の実験では  $\omega$  の全領域を測定できないので  $\omega$  が小さい領域および大きい領域については、適当な外挿関数を測定データに接続する。求めた  $\theta(\omega)$  および  $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$  を(2-49)に代入することにより  $n_1(\omega)$  および  $n_2(\omega)$  が求まり、他の光学定数も求めることができる。

Kramers-Kronig の関係式および外挿関数については、付録(A), (B)に詳しく述べる。



### 3. 電磁波と物質の相互作用：ミクロなモデル

#### <3-1：束縛された電子の古典的扱い：ローレンツモデル>

- 原子に束縛された点電荷  $q$  が固有振動数  $\omega_0$  で単振動をしていると仮定する。
- この電子が振動電場  $\vec{E}$  の元に置かれるとき、その運動方程式は

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m\omega_0^2 \vec{r} - m\gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + q\vec{E} \quad (3-1)$$

右辺第1項の  $m\omega_0^2$  はバネ定数、第2項は速度に比例する摩擦力であり、第3項が電荷に作用するクーロン力である。書き換えて、

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E} \quad (3-2)$$

- $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$  とおく。(原子は波長に比べて小さく、 $\vec{r}$  依存性は無視する。実際の電場は実部  $\text{Re} \vec{E} = E_0 \cos \omega t$  である) 十分時間が経った後は  $\vec{r}$  も振動数  $\omega$  で振動するはず。(ただし両者の位相は異なる) よって  $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$  とおく。(3-2)に代入して

$$\left[ (i\omega)^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2 \right] \vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E} \quad (3-3)$$

$$\rightarrow \vec{r} = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E} \quad (3-4)$$

これより分極は

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \vec{p} = \frac{N}{V} (q\vec{r}) = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E} \quad (3-5)$$

ここで  $N$  は原子数、 $V$  は体積である。(2-2)と比較して、

$$\chi = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3-6)$$

$$\chi_1 = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad \chi_2 = \frac{Nq^2}{mV} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3-7)$$

- $\varepsilon = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0}$  ( $\varepsilon$  は比誘電率) だから、

$$\varepsilon_1 = 1 + \left( \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 mV} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad \varepsilon_2 = \left( \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 mV} \right) \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3-8)$$

- $\gamma = 0$  とおくと  $\varepsilon_2 = 0$  となる (吸収無し)  $\rightarrow$  エネルギーのロス  $\gamma$  による

< 3-2 : ローレンツモデルによる光学スペクトル >

(3-8)の  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  を(2-39)(2-41)に代入して  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\alpha$  を求め、さらに(2-50)に代入するとこのモデルによる反射率  $R$  を求めることができる。図 3-1 に計算例を示す。

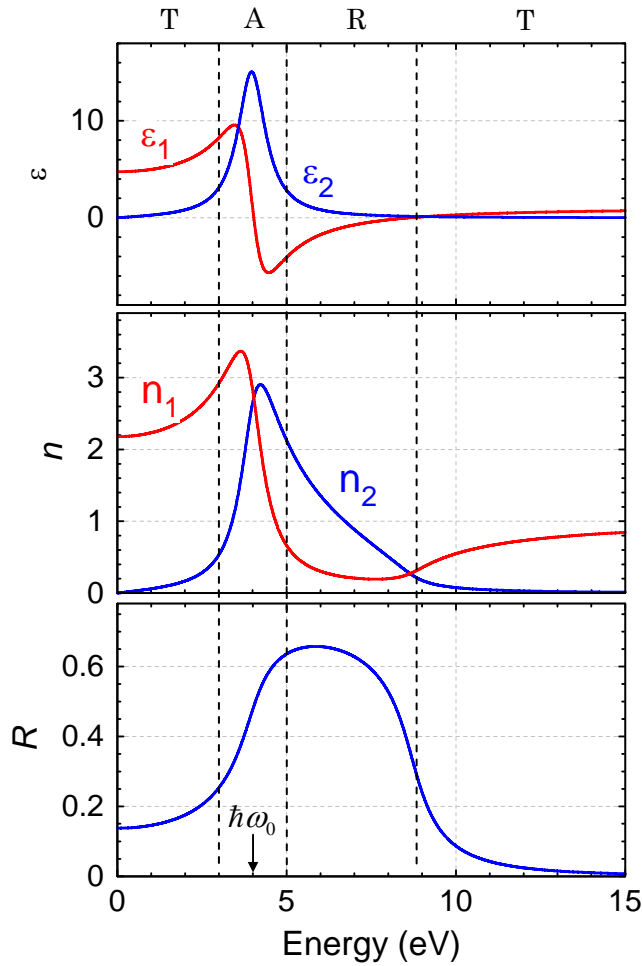


図 3-1 : ローレンツモデルによる光学スペクトルの計算例。ここでは  $(Nq^2 / \epsilon_0 mV) = 60 \text{ eV}^2$ 、 $\hbar\omega_0 = 4 \text{ eV}$ 、 $\hbar\gamma = 1 \text{ eV}$  とおいている。T は光が透過しやすい領域、A は強く吸収される領域、R は光が強く反射される領域を表している。

- ・ 現実の物質のデータを解析する際は  $1 \rightarrow \epsilon_\infty$  と置き換える。 ( $\epsilon_\infty > 1$ )

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \left( \frac{Nq^2}{\epsilon_0 mV} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3-9)$$

これは、非常に大きな  $\omega_0$  を持つ遷移 (バンド間遷移) の影響である。(図 3-3 参照)

### < 3-3 : 量子力学における光吸収 >

- ・ 粒子としての光：フォトン (photon)

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (3-10)$$

$$p = h/\lambda = \hbar k \quad (3-11)$$

振動数  $\nu$  の光はエネルギー  $h\nu$  および運動量  $\hbar k$  を持つ粒子として振る舞う。

- ・ 量子状態：物質中において電子が取りうるエネルギーは、離散的な（とびとびの）量子状態である。
- ・ フォトンのエネルギーを吸収することによって電子がある量子状態  $\psi_1$  から  $\psi_2$  へ移ることを遷移と呼ぶ。このとき吸収されたフォトンは消滅する。

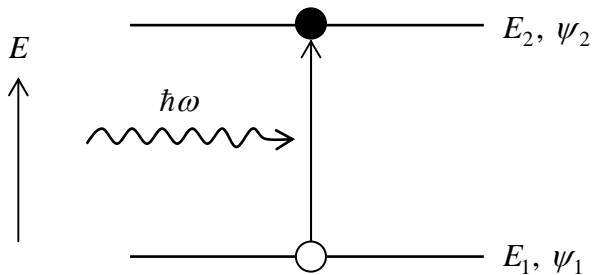


図 3-2 : 2つの状態間の電子遷移とフォトンの吸収。

- ・  $E_2 - E_1 = \hbar\omega$  のとき吸収は起きやすいが、 $E_2 - E_1 > \hbar\omega$  だとどんなに光強度が強くても（フォトン数が多くても）吸収は起きにくい。

### < 3-4 : ローレンツモデルの結果に対する量子力学の効果 >

- ・ 量子力学 → 振動数  $\omega_0$  の古典的調和振動子の代わりに、エネルギー  $E_i$  をもつ固有状態（量子状態） $\psi_i$  の集まりを考える。（ $i=0, 1, 2, \dots$ 。  $i=0$  が基底状態）
- ・  $\hbar\omega_i = E_i - E_0$  とおくと、 $0 \rightarrow i$  の遷移に対応する  $\varepsilon$  は、量子力学によれば、

$$\varepsilon = 1 + \left( \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{f_i}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3-12)$$

$$f_i = \frac{2m\omega_i}{e^2 \hbar} \left| \langle \psi_i | \vec{p} | \psi_0 \rangle \right|^2 \quad (3-13)$$

- ・  $f_i$  は  $0 \rightarrow i$  の遷移の振動子強度と呼ばれ、 $0 \rightarrow i$  の遷移確率を与える。
- ・  $\vec{p} = e\vec{r}$  は電気双極子モーメントに対応する演算子である。
- ・  $\psi_i$  としては、電子状態のみならず、格子振動の状態、分子回転の状態、などあらゆる量子状態が可能である。

・  $\hbar\omega_i = E_i - E_0$  を満たす時、ローレンツモデルで  $\omega = \omega_i$  とおいて得られる  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $R$  などが、実際の実験データをよく説明する。

・ 実際の物質ではエネルギーの異なる様々な量子状態が存在する  $\rightarrow$  和を取る。

$$\varepsilon = \sum_i \left[ 1 + \left( \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma_i \omega} \right] \quad (3-14)$$

・ 実際に観測される  $\varepsilon_1$  の模式図を図 3-3 に示す。(絶縁体の例) 実際は異なるエネルギーを持つ複数の電子遷移、格子振動による多くの構造が  $\varepsilon_1(\omega)$  スペクトルに現れる。

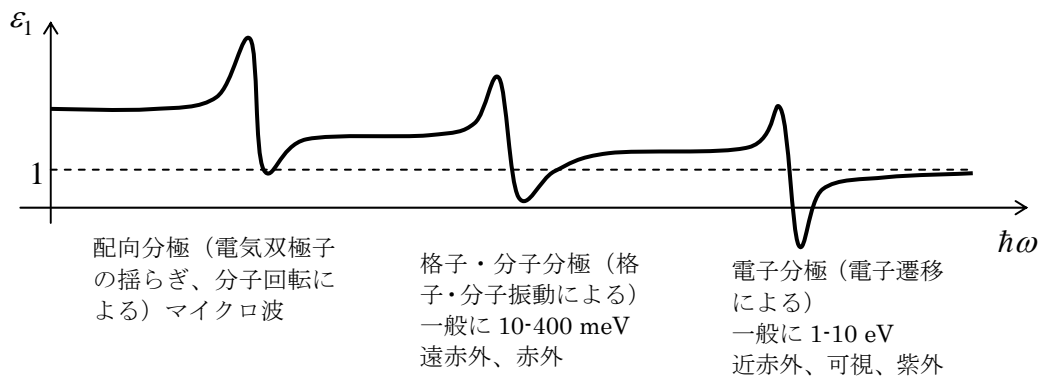


図 3-3 : 物質における様々な分極と誘電率の実部。

< 3-5 : 格子振動の光スペクトル実測例 >

図 3-4 のように正負イオンの変位により分極が生じる。



図 3-4 : イオンの振動による分極。

電場がゼロの時 (左図) は電気双極子モーメントのベクトル和がゼロであるが、電場が加わると (右図) 正負イオンの変位のために、全体として電気双極子モーメント (分極) が現れる。このような電気双極子モーメントの固有振動数は光学スペクトルの遠赤外領域に観測される。図 3-5 に代表例として  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  という物質の格子振動スペクトルを示す。

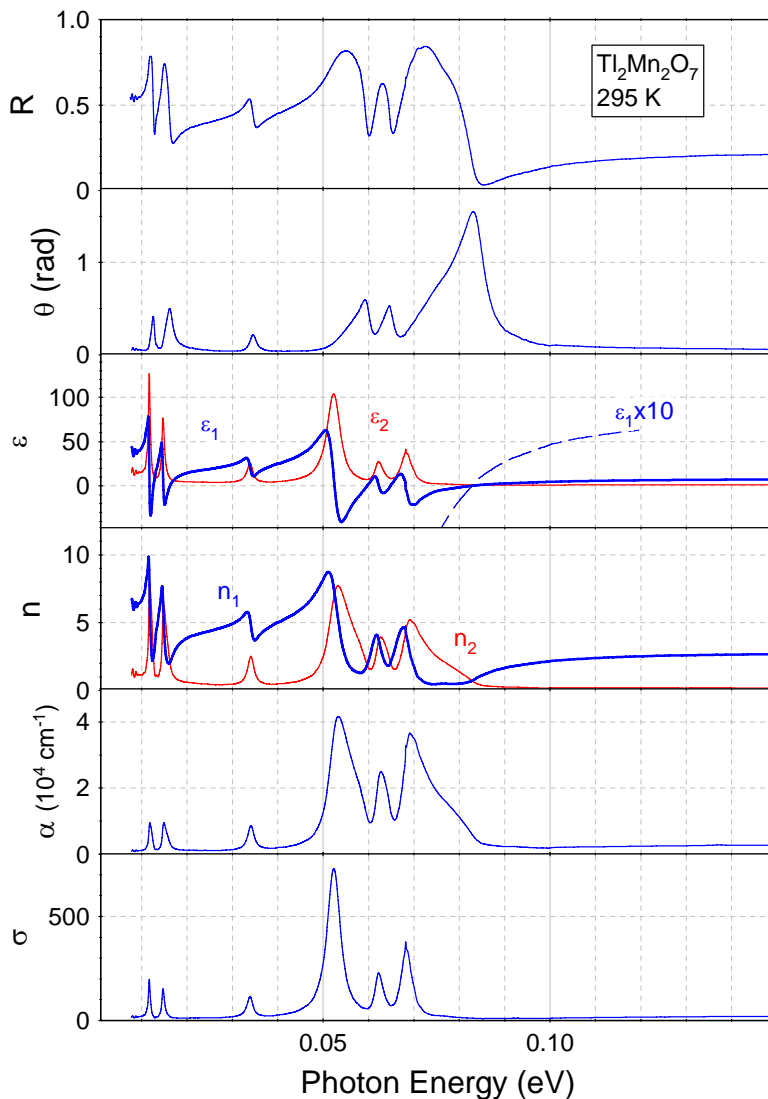


図 3-5 :  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の反射スペクトルの実測データ  $R$  と、< 2-11 > で述べた Kramers-Kronig 関係式を  $R$  に適用して求めた位相  $\theta$ 、誘電関数  $\epsilon$ 、屈折率  $n$ 、吸収係数  $\alpha$ 、光学伝導度  $\sigma$ 。6 種類の異なる振動数の格子振動が明確に観測されている。

(データは岡村らによる)

< 3-6 : 自由電子の光学応答の古典的モデル : ドルーデモデル >

- ・ ローレンツモデルにおいて  $\omega_0=0$  とおくことによって、振動電場に対する自由な電子の応答が得られる。

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad \varepsilon_1 = 1 - \left( \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon_2 = \left( \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3-15)$$

- ・ プラズマ振動数  $\omega_p$  を以下のように定義する。

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \quad (3-16)$$

すると誘電関数(3-8)は以下のように書ける。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad \varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3-17)$$

(3-17)を使って複素屈折率も計算することができる。

- ・ 複素伝導度  $\sigma$  は光学伝導度とも呼ばれる。(2-27), (3-17)より

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 \varepsilon_0 = \left( \frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (3-18)$$

$$\sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 \varepsilon_0 - \varepsilon_0) = \left( \frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\omega}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (3-19)$$

ここで  $\gamma = 1/\tau$  とおく。  $\tau$  は電子の緩和時間である。(平均自由時間程度) すると

$$\sigma_1 = \left( \frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{1/\tau}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \left( \frac{Ne^2 \tau}{mV} \right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-20)$$

$$\sigma_2 = \left( \frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\omega}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \left( \frac{Ne^2 \tau}{mV} \right) \frac{\omega}{\tau(1 + \omega^2 \tau^2)} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \frac{\omega}{\tau} \quad (3-21)$$

ここで

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2 \tau}{mV} \quad (3-22)$$

は良く知られたドルーデモデルにおける直流電気伝導度であり、(3-20), (3-21)で  $\omega = 0$  とおくと、実際に  $\sigma_1 = \sigma_0$ ,  $\sigma_2 = 0$  となる。なお、複素表示では

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau} \quad (3-23)$$

< 3-7 : ドルーデモデルでの光学スペクトル : 「プラズマ反射」 >

$\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$ ,  $\hbar\gamma = 0.2 \text{ eV}$  で計算した  $\varepsilon(\omega)$ ,  $n(\omega)$ ,  $\sigma(\omega)$  および  $\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$ ,  $\hbar\gamma = 1, 0.2, 0.05 \text{ eV}$  で計算した  $R(\omega)$  の例を図 3-6 に示す。

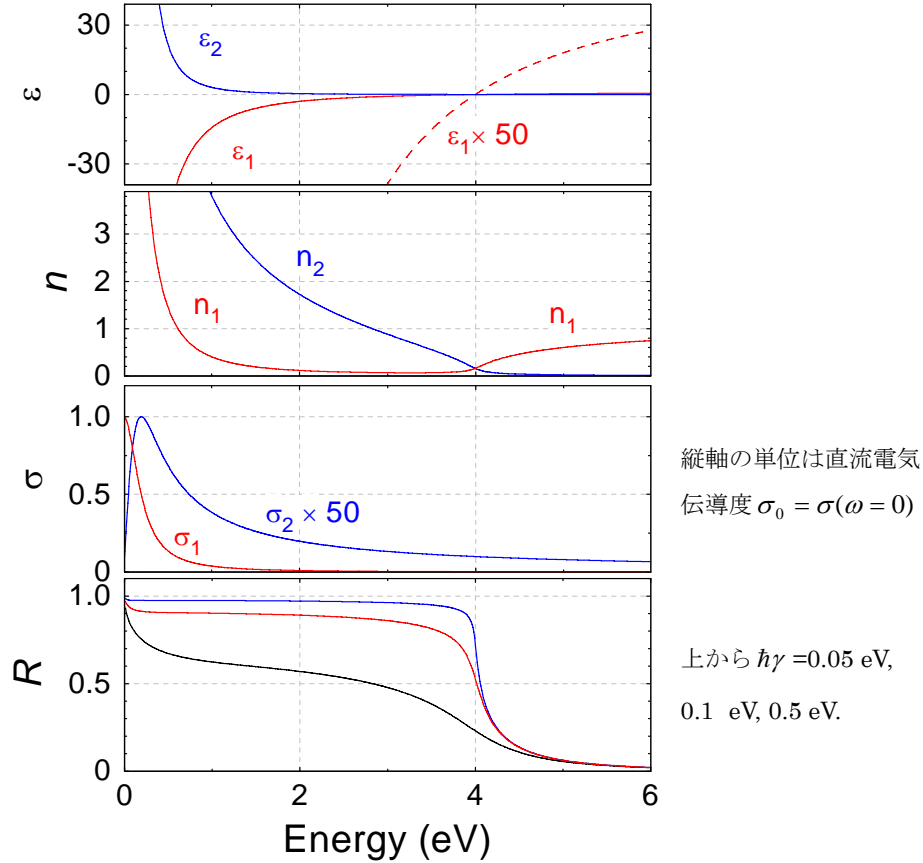


図 3-6 : ドルーデモデルによる、金属の光学応答 (プラズマ反射) の計算例。  $\varepsilon$ 、 $n$ 、 $\sigma$  については  $\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$ ,  $\hbar\gamma = 0.1 \text{ eV}$  の計算例を示している。

- キャリヤ濃度(3-16)により与えられる振動数  $\omega_p$  よりも低振動数側では反射率が非常に高い→金、銀、アルミニウム、鏡などにおける「金属光沢」の起源。
- 荷電粒子の集まりは「プラズマ」と呼ばれるため、自由電子の集まりによる上述のような光反射現象は「プラズマ反射」と呼ばれている。
- $\omega_p$  より高振動数側では急激に反射率が減少し、 $n_1$  が大きく  $n_2$  が小さい→  $\omega_p$  よりも振動数の高い光に対しては透過率が急に高くなる。次ページの図 3-6(b)図に、単体 Yb 薄膜の反射率スペクトルの例を示す。(物質内部の自由電子では、ここでは考慮していないバンド間遷移の影響で、完全に透明にはならない。)

- プラズマ反射は、地球上空の電離層で電波が反射して長距離通信が可能になる理由でもある。また電離層では振動数の高い FM 波、TV 波などは反射しないのも、上で述べた理由による。すなわちこれら電波の振動数は電離層のプラズマ振動数より高いので、ほとんど反射してこない。

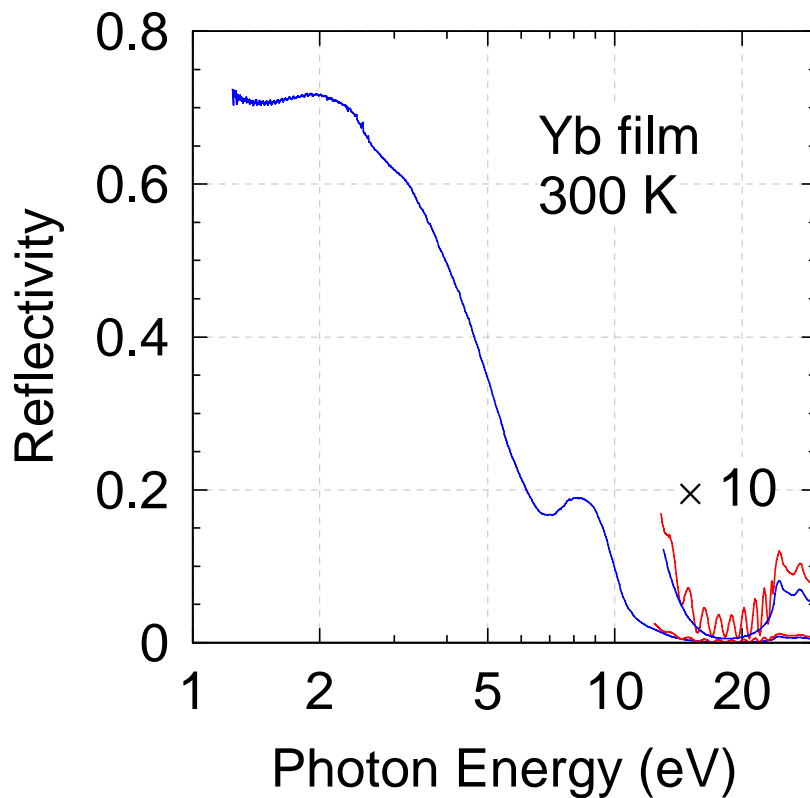


図 3-6 (b): ガラス基板上に蒸着した単体 Yb 薄膜の反射率スペクトル (岡村、未出版データ)。プラズマ振動数に対応する光子エネルギーは約 12 eV であり、それよりも低エネルギー (低振動数) 側で反射率が高く、高エネルギー側で非常に低くなっている。青線のデータでは膜厚が十分大きいため、膜表面の反射のみを検出している。しかし赤線のデータでは膜厚が十分でなかったため、膜の表面からの反射と、膜の裏面 (ガラスとの境界面) からの反射が干渉して、周期的な干渉縞ができています。この縞の周期より、厚みと屈折率の積は  $nd=50 \text{ nm}$  と見積もられた。



### < 3-8 : バンド構造の効果 >

固体内における電子状態：バンド理論で記述される。(物性物理の教科書参照)

- (i) 自由電子模型 (有効質量  $m^*$  を持つ自由な電子 + パウリの排他率、フェルミ・ディラック統計) → 比熱、帯磁率、などを計算できる。バンド分散は単純な放物線

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \text{ となる。} (k \text{ は結晶運動量で、電子のド・ブロイ波長を } \lambda \text{ として}$$

$k = 2\pi/\lambda$ ) であり、図 3-7 (a) のようになる。

- (ii) ほぼ自由な電子模型 (自由電子 + 周期ポテンシャル) → (i) に加えて、結晶の周期ポテンシャルを導入する。図 3-7 (b) に示したように、ブリルアン・ゾーンでギャップが生じる。(図では第 1 ブリルアン・ゾーン内部にバンドを折り返して表示している。)

- (iii) 強く束縛された電子の模型 → (i), (ii) とは異なり、孤立した原子の波動関数から出発し、平面波との積の線形結合を作り、ブロッホの定理を満たす形の波動関数を作る。

- (iv) より現実的なバンド計算：電子間の相互作用などの取り込み。

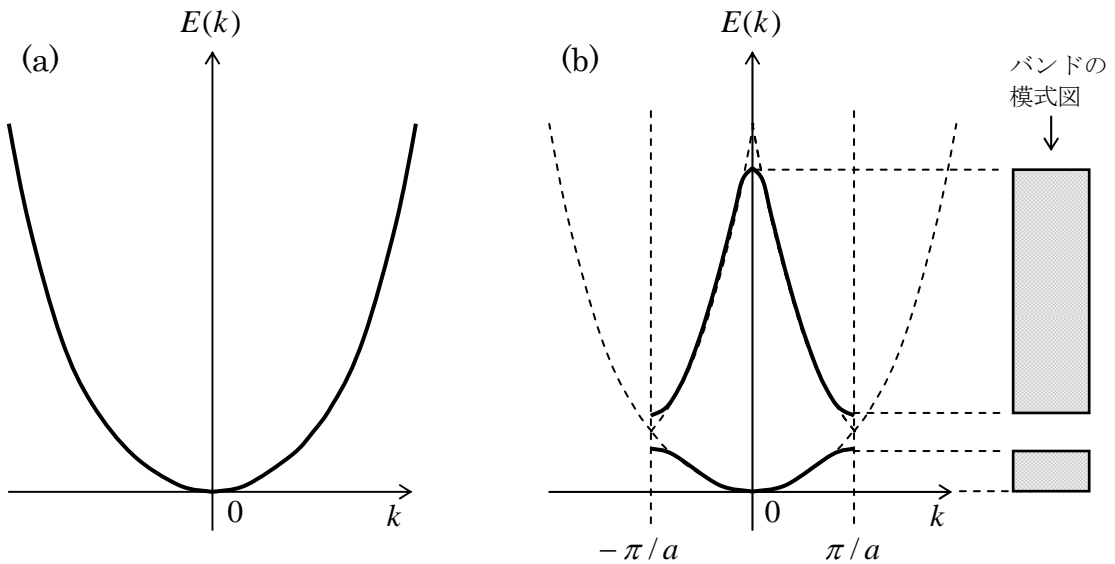


図 3-7 : (a) 自由電子模型における電子の分散  $E(k)$ 。(b) 自由電子に結晶の周期ポテンシャルを入れた場合の  $E(k)$ 。 $a$  は格子間隔。第 1 ブリルアン・ゾーンの境界  $k = \pm\pi/a$  においてエネルギー・ギャップが生じ、バンドが形成される。

### < 3-9 : さまざまな物質のバンド構造 >

バンド理論によれば、金属、絶縁体、半導体、などの違いは、バンドにどのように電子が充填されるかによって決まる。図3-8に模式図を示す。

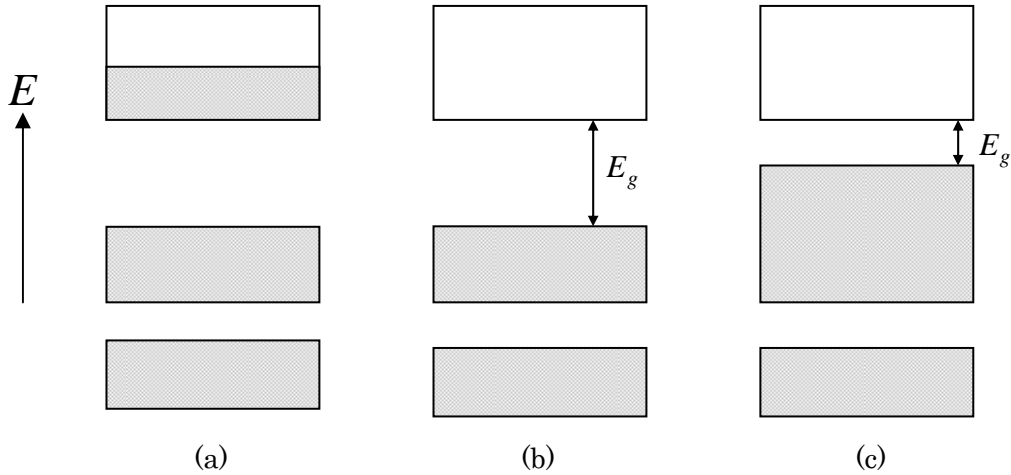


図3-8 : (a)金属、(b)絶縁体、(c)半導体のバンド模式図。灰色の部分は電子で専有された部分を表す。 $E_g$ はバンドギャップを表す。半導体の $E_g$ は絶縁体よりも小さいが、両者の区別の厳密な定義はない。

### < 3-10 : バンド構造とバンド間光学遷移 >

上で見たように、物質のバンド構造には、バンドギャップが現れる。よって図3-8のように、電子が光子を吸収して有るバンドから別のバンドへ「バンド間遷移」する時には、< 3-4 >での扱いが利用できる。(量子力学的な遷移確率を表す振動子強度を、古典的なローレンツモデルの表現に組み込んだ表式)

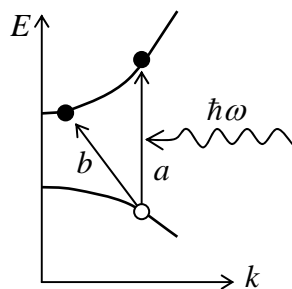


図3-9 : バンド間遷移の模式図。図中  $a$  は遷移の前後で電子の  $k$  が変わらない「直接遷移」を、 $b$  は  $k$  が変化する「間接遷移」を表す。

ただし、どのような  $k$  の間でも光学遷移が許されるわけではなく、電気双極子遷移の範囲内では、遷移前後の  $k$  がほとんど変化しない「直接遷移」しか許されない。(図3-8に示したような、 $k$  が変化しない遷移) これは、光子の持つ運動量が、電子の持つ運動量に比べて格段に小さいため、大きな運動量変化を伴うような遷移は起こせないからである。後者は「間接遷移」と呼ばれ、格子振動や格子欠陥などによって運動量が供給されることで可能となる。

### < 3-11 : 現実の物質における光スペクトル >

現実の物質の光スペクトルにおいては、これまでに見てきた様々な光学応答、すなわちドルーデ応答（プラズマ反射）、フォノン吸収、バンド間遷移などによる構造を同時に観測することができる。またこれらが光学スペクトルに現れる光子エネルギーも、物質によって様々である。図3-9はその模式図である。

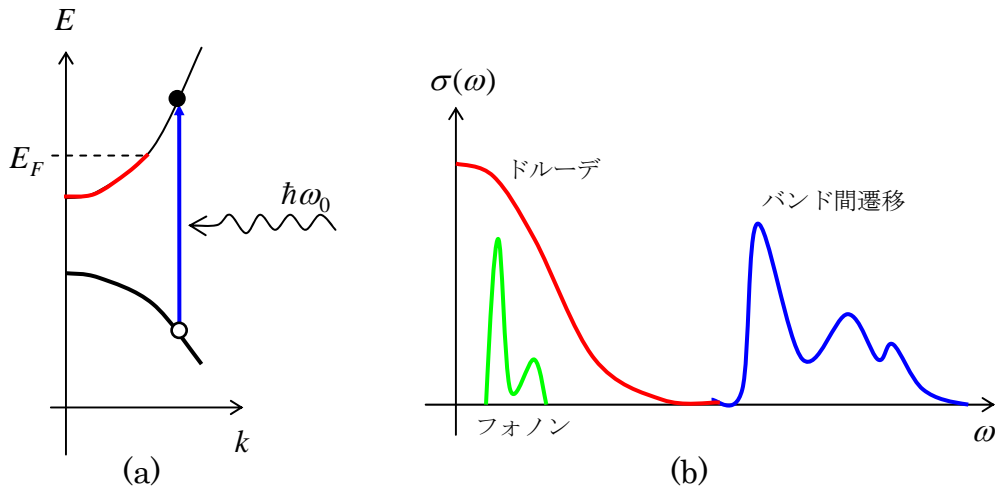


図3-10 : (a)物質のバンド構造における光学過程と(b)実際に観測される光学スペクトルの模式図。

### < 3-12 : プリズムで虹ができる理由（異常分散） >

プリズムの材質は一般に石英あるいはガラスである。その主成分はSiO<sub>2</sub>であり、4~5 eV程度のE<sub>g</sub>をもつ絶縁体である。これは波長にするとλ<sub>g</sub>=250~150 nm程度であるため、可視光は吸収されず透明に見えるが、λ<sub>g</sub>よりも波長の短い光を強く吸収する。これまで

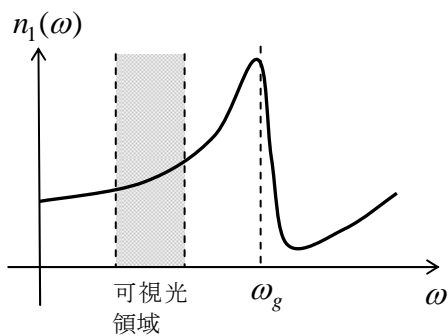


図3-11. ガラスの異常分散の模式図。バンドギャップに相当するω<sub>g</sub>が紫外領域にある石英やガラスでは、より振動数の低い可視光領域では、屈折率の実部は振動数と共に増加する。このためプリズムで虹ができる。

での議論よりλ<sub>g</sub>に相当する固有振動数ω<sub>g</sub>をもつローレンツ振動子を考えると、図3-1よりそのn<sub>1</sub>(ω)（屈折率の実部）は図3-11のようになる。すなわち可視光領域ではωが大きいほど（波長が短いほど）屈折率が高い。このようなn<sub>1</sub>(ω)の振る舞いは異常分散と呼ばれ、プリズムで虹ができる理由である。

## 4 . 光物性の実験技術

### < 4 - 1 : 原理 >

光物性実験では、光源から出た光を試料に照射し、反射、透過、吸収、散乱、などの光学応答を記録する。光学応答の波長（振動数）依存性を調べるためには分光器を用い、光検出器からの出力は、コンピュータによって記録される。

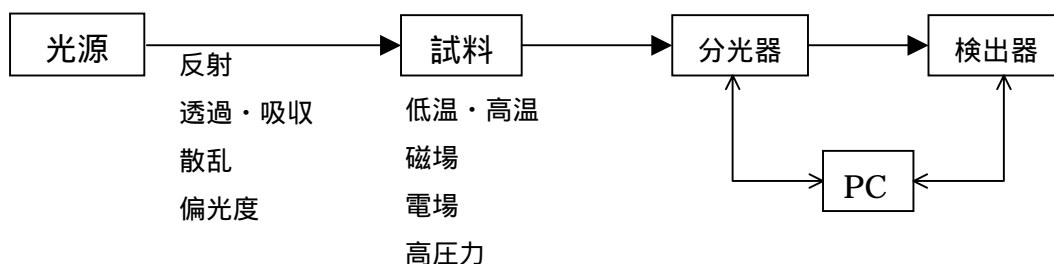


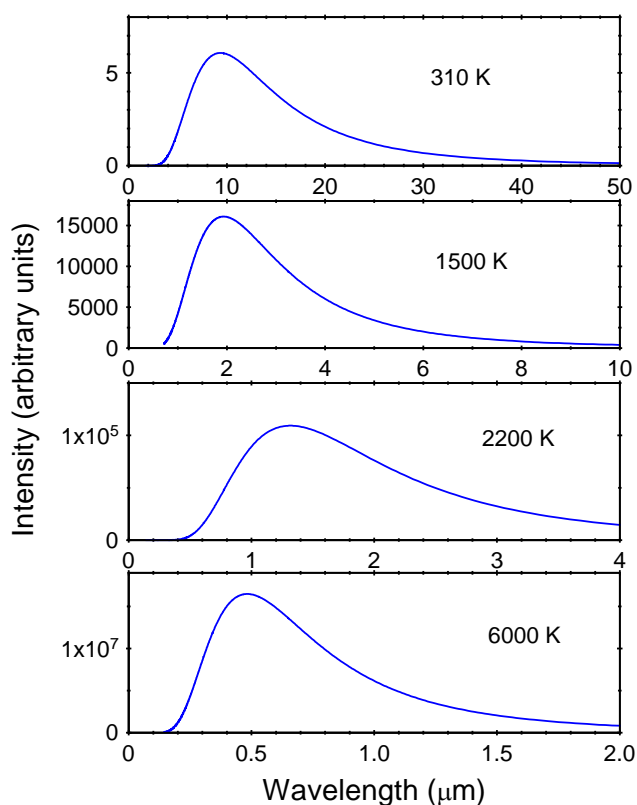
図 4 - 1 : 光物性測定の典型的な流れ。試料と分光器の順序が逆の場合も多い。

### < 4 - 2 : さまざまな光源 >

#### A. 黒体輻射光源 (Black-body radiation source)

有限な温度を持つ物体は、光を放射する（黒体輻射、熱輻射）。これを利用するのが黒体輻射光源であり、その放射スペクトルは温度で決まりプランクの輻射公式で与えられる。

$$I(\nu) \propto \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (4-1)$$



黒体輻射光源は長い歴史を持ち、その代表例である白熱電球、ハロゲンランプなど、最も身近な光源である。広い波長範囲の光を含む白色光源であり、光源温度によって利用できる波長領域が決まる。いくつかの温度について計算した黒体輻射スペクトルを図 4 - 2 に示す。

図 4 - 2 (左図): 黒体輻射のスペクトル。310 K (体温)、1500 K (赤外光源として使われる熱光源)、2200 K (白熱電球のフィラメント)、6000 K (太陽表面の温度) について、それぞれ波長の関数としてプロットしている。

## B. 放電光源 (Discharge lamp)

水銀灯 (街灯)、キセノンランプ、ナトリウム灯 (高速道路の照明)、蛍光灯、など。管に封入したガス中に高圧放電することで電子励起を起こし、電子の緩和に伴う発光を利用する。なお、身の回りの蛍光灯も放電管であるが、放電で発生した紫外線で管の内側に塗られた蛍光塗料を光らせることで白色光を得ている。

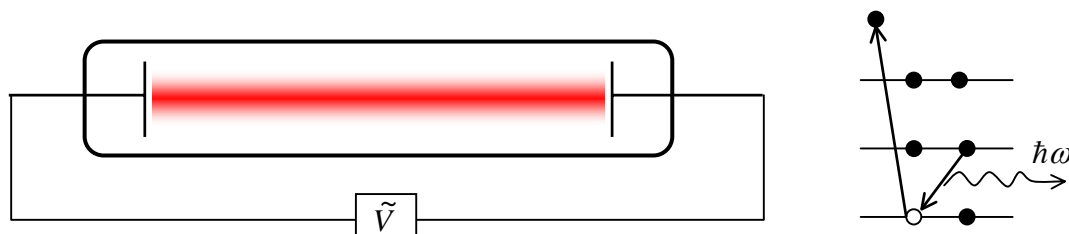


図4 - 3 : 放電光源の構造模式図 (左) と、電子遷移による発光の模式図 (右)。

## C. レーザー (Laser, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

2準位原子、分子、半導体による光の誘導放出および共振器を利用して特定の波長の光のみを増幅する。レーザー発振原理の模式図を図4 - 4に示す。

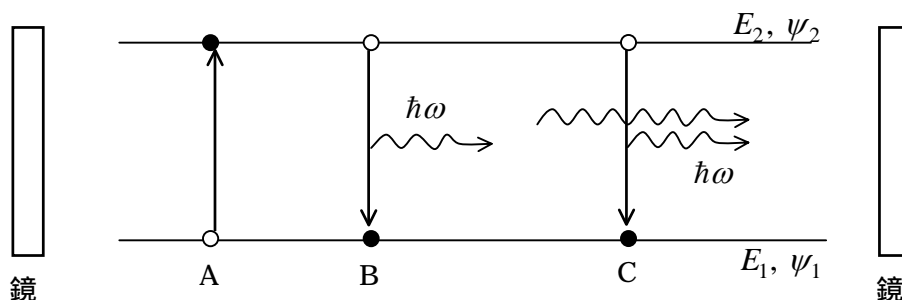


図4 - 4 : レーザーの発振原理の模式図。

- ・ 2準位系をもつ分子、原子、半導体などに光励起、放電励起、電流注入などを行い、電子を準位1から2へ励起する (図中A)。すると励起された電子は自然放出 (B) あるいは誘導放出 (C) により、 $h\omega = E_2 - E_1$  を満たす光子を放出する。
- ・ 誘導放出は種となる光子によって起こり、種光子と全く同じ性質 (偏光、位相) を持つ光子を放出、すなわち増幅する。
- ・ 媒質を2枚の鏡で挟んで共振器を形成し、電子励起によって準位2の電子数を準位1よりも大きくする (反転分布) と、 $h\omega = E_2 - E_1$  を満たし、特定の方向へ伝播する光子数だけを増幅する。実際は片方の鏡は部分的に光を透過するものにして光を取り出す。
- ・ 以上の動作原理、構造により、レーザー光には単色である、コヒーレントである、指向性が高いという3つの特徴がある。
- ・ レーザー媒質の種類により、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザー、自由電子レーザー、などの種類がある。
- ・ 近年は特に固体パルスレーザー技術の発達がめざましく、10-100 フェムト秒という短い時間幅を持ったレーザーパルスが、市販の装置で得られるようになった。

#### D. シンクロトロン放射光 (Synchrotron Radiation)

光速近くまで加速された電子線の軌道を磁場で曲げると、電子軌道の接線方向にシンクロトロン放射光 (SR) が発生する。SR は X 線からマイクロ波までのあらゆる波長の光を含む、完全な白色光である。また非常に細い電子線から放射されるため、実質的な光源サイズが非常に小さい。このため非常に小さな領域に集光することができ、微小領域の分析、微量試料の分析などに特に威力を発揮する。

#### E. 発光ダイオード (Light Emitting Diode, LED)

半導体ダイオードの pn 接合面における電子正孔再結合を利用して発光する。最近青色、緑色、紫色、白色 LED が相次いで開発されている。

#### < 4 - 3 : さまざまな分光器 >

分光、すなわち白色光あるいは複数の波長を含む準白色光から特定の波長の光だけを取り出す原理はいくつか知られている。代表的なものとして、

- (a) プリズムを用いる方法
- (b) 回折格子を用いる方法
- (c) 干渉計を用いる方法 (フーリエ分光法など)

などがある。(a)は、プリズムによる光の屈折角が波長によって異なることを利用したもので、かつては広く用いられた。しかし現在の主流は(b), (c)である。

#### (b). 回折格子分光器 (Grating spectrometer or monochromator)

- ・ 主に可視・紫外領域で広く用いられる。回折格子は多数の平行な溝が刻まれた鏡であり、図 4 - 5 に模式図を示す。個々の溝によって光は任意の方向に回折されるが、波長  $\lambda$ 、格子間隔  $d$ 、入射角  $\theta_{in}$  に対して、

$$d \cdot (\sin \theta_{out} - \sin \theta_{in}) = m \cdot \lambda \quad (m \text{ は整数}) \quad (4-2)$$

である  $\theta_{out}$  方向には異なる溝からの光が干渉して強め合い、強い回折光生じる。

- ・ 分光に特に重要なのは  $m = \pm 1$  の回折光 (1 次の回折光) である。  $m = +1$  の時

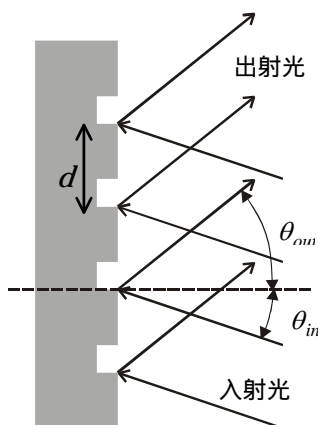


図 4 - 5 : 回折格子

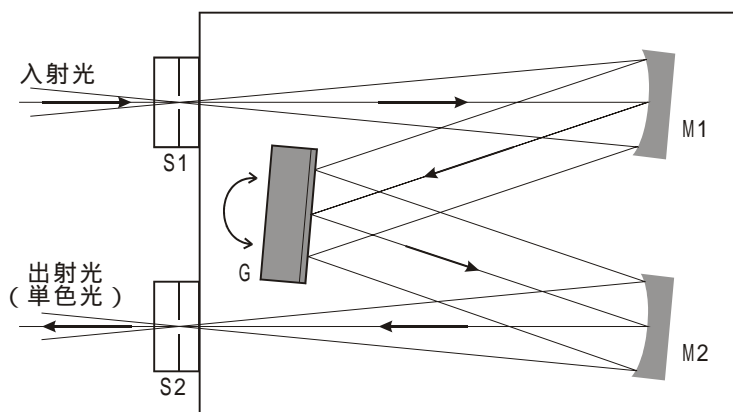


図 4 - 6 : 回折格子分光器の概念図。S1: 入口スリット、M1: 凹面鏡、G: 回折格子、M2: 凹面鏡、S2: 出口スリット

$$d \cdot (\sin \theta_{out} - \sin \theta_{in}) = \lambda \quad (4-3)$$

であり、 $\sin \theta_{out} - \sin \theta_{in}$  を変化させることによって、異なる波長  $\lambda$  を選択することができる。このことを利用したのが回折格子型分光器であり、その構造模式図を図 4 - 6 に示す。

- ・ 入射光はレンズなどで入射スリット S1 上へ集光される。S1 を通った光は凹面鏡 M1 によって平行光束にされ、回折格子 G によって回折される。回折光は凹面鏡 M2 によって出口スリット S2 に集光される。
- ・ 回折格子 G は「サインバー」とよばれる特殊なギア機構によって回転できるようになっており、ある波長の値 を選ぶと式(1), (2)で与えられる角度に回折格子が回転され、 の光のみが S2 へ集光される。S2 からの出力を光検出器に導き、強度  $I$  の関数としてプロットして光スペクトルを得る。
- ・ 分解能(波長の近い2本の線スペクトルを分解できる能力)はスリット S1 および S2 の幅で決まる。スリット幅が広い場合はより多くの波長成分が出るため光強度は強くなるが、波長の純度は下がる。
- ・ ラマン分光など、近接する2つの波長成分の消光比を上げたい場合は、回折格子を2段あるいは3段用いたダブル、トリプル分光器も用いられている。

#### (c). 干渉計を用いたフーリエ変換分光法

干渉計を用いて光源の干渉パターンを記録し、そのフーリエ変換によって分光スペクトルを得る。赤外・遠赤外領域で広く用いられている。その原理と利点を簡単に説明する。

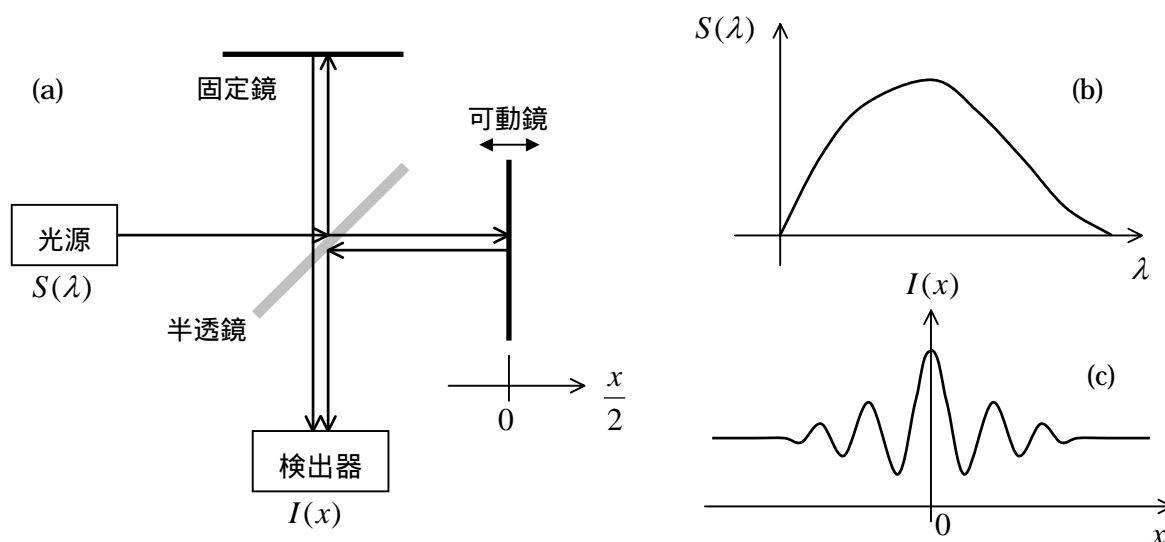


図 4 - 7 (a) マイケルソン干渉計の原理図 . (b) 白色光源のスペクトル例 .  
(c) 干渉図形 ( インターフェログラム ) の例

最もよく使われる干渉計は、図 4 - 7 (a) に示したマイケルソン干渉計である。光源を出た光をレンズや凹面鏡で平行光束にしたあと、半透鏡 ( ビーム・スプリッター ) で2つの光束に分け、2枚の鏡で反射させて再び一つの光束に重ねて干渉させる。片方

の鏡（可動鏡）を動かすことにより、検出器の光強度には「インターフェログラム」と呼ばれる干渉パターン  $I(x)$  が記録される。半透鏡から 2 枚の鏡までの距離が等しい位置を  $x=0$  とすると、可動鏡が  $x/2$  にあるとき、両光束の光路差は  $x$  となり、 $x$  が波長  $\lambda$  の整数倍に等しいときは干渉で強めあい、半整数倍の時は弱めあう。よってまず光源が波長  $\lambda_0$  の単色光である場合を考えると、 $I(x)$  は  $x=0$  で極大を示し、 $x$  の変化と共に間隔  $\lambda_0$  で強弱を繰り返し、以下のように表せる。

$$I(x) = I_0 \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (4-4)$$

次に光源が  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  を含む 2 色光だとすると、 $I(x)$  は周期  $\lambda_1$  および  $\lambda_2$  である 2 つの干渉パターンの重ね合わせになる。

$$I(x) = I_1 \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda_1} x\right) + I_2 \left(1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda_2} x\right) \quad (4-5)$$

より一般的に「 $n$  色光」を考え、定数項を省略すると

$$I(x) = \sum_n I_n \cos \frac{2\pi}{\lambda_n} x \quad (4-6)$$

となる。実際、図 4 - 7 (b) のような白色光スペクトルも、 $n$  が十分大きければ  $n$  色光であると考えることができる。 $n \rightarrow \infty$  では (4-6) は積分に置き換えられて、

$$I(x) = \frac{1}{A} \int I(\lambda) \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} x \right) d\lambda \quad (4-7)$$

となる。 $A$  は長さの次元を持つ定数であり、波長  $\lambda$  の成分の強度  $I(\lambda)$  は当然元の光源スペクトル  $S(\lambda)$  で与えられる。

$$I(x) = \frac{1}{A} \int S(\lambda) \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda} x \right) d\lambda \quad (4-8)$$

(4-8) は  $S(\lambda)$  のフーリエ変換に他ならない。そこで実験で測定した  $I(x)$  をコンピューターによる数値計算でフーリエ逆変換することによって  $S(\lambda)$  を求められる。これが干渉計を用いたフーリエ変換分光法の原理である。(4-8) 式に従ってフーリエ変換を数値計算すると膨大な計算量が必要であるが、FFT (Fast Fourier Transform) という計算アルゴリズムが開発されており、現代の PC を用いれば短時間で計算できる。

光源が白色光の場合、一般に  $I(x)$  は図 4 - 7 (c) のようになる。すなわち  $x=0$  では波長にかかわらず 2 光束が強めあうので最大値をとり、 $x$  が 0 から離れると  $I(x)$  は振動しながら一定値（最大値の 1/2）に近づいていく、

フーリエ分光器には、回折格子分光器と比べて以下の利点がある。

- ・ 全波長を同時に測定するので、光の利用効率が高い。
- ・ スリットが不要なので、光のスルーputが高い。（明るい分光法である）
- ・ 可動鏡の高速走査（ラピッド・スキャン）を採用することで、測定時間を大幅に短縮でき、信号 / ノイズ比が高い。
- ・ 可動鏡の位置は、波長既知の He-Ne レーザーを干渉系に導入して干渉縞を数えることで正確に決定できるため、測定スペクトルの波長絶対精度が高い。
- ・ 可動鏡の移動距離を増やすことによって分解能を非常に高くできる。



< 4 - 4 : 光検出器 >

波長領域によって様々な光検出器が使われている。以下に代表的な光検出器を挙げる。

近赤外・可視・紫外領域 ( $\lambda = 1 \mu\text{m}$ より短波長)	中赤外領域 ( $\lambda = 1-20 \mu\text{m}$ )	遠赤外・ミリ波領域 $\lambda = 20-1000 \mu\text{m}$
Si フォトダイオード、 光電子増倍管、 CCD 素子、など。	HgCdTe, InSb, InAs など 半導体の光起電力・光電流 検出器、焦電検出器、など。	Si, Ge, InSb などの素子を 用いたボロメーターなど。

< 4 - 5 : 実験で求めた光反射率  $R(\omega)$  からの光学応答の導出 >

光学応答を表す誘電率、伝導度などの実部と虚部の両方を測定できる方法としては、円二色性、2 光束干渉分光法等の手法がある。しかし、より単純な反射率、透過率、などの測定では、振幅に関する応答は求められても、位相遅れに関する情報は求まらない。そこで < 2 - 11 > および付録(A)で述べたように、光反射率  $R(\omega)$  をなるべく広い波長範囲で測定して、Kramers-Kronig の関係式から複素誘電率、複素伝導度、吸収係数などを求める手法が広く行われている。 $R(\omega)$  を広い波長範囲で測定するために、遠赤外から真空紫外まで、異なる装置で測定した複数のスペクトルを別々に測定した後、接続してスペクトルを完成する。なお、透過率スペクトル  $T(\omega)$  から誘電率などを求めることも原理的には可能である。しかし吸収が強い物質では使えないため、反射率スペクトル  $R(\omega)$  を測定する方法の方がより一般的である。

## 5 . 光物性の実験例 (スライドで解説します)

< 5 - 1 :  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  における温度誘起および磁場誘起金属半導体転移 >

- $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  の基礎物性について
- 測定装置
- ゼロ磁場での測定結果
- 磁場中での測定結果

< 5 - 2 : シンクロトロン放射光を用いた赤外分光実験 >

- シンクロトロン放射光とは？
- 赤外領域のシンクロトロン放射光を用いた研究について
- 分子科学研究所 UVSOR を用いた赤外放射光による実験例  
( $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  における赤外磁気円二色性)
- 大型放射光施設 SPring-8 を用いた赤外放射光による実験例  
(赤外顕微分光による研究)

## 付録（A）：Kramers-Kronig の関係式

電場などの刺激  $f(t)$  の元におかれた系が示す分極、伝導度などの性質を  $X(t)$  とおく。簡単のため、位置依存性は無視する。（原子や分子の大きさは光の波長よりもずっと小さいので、これは多くの場合良い近似であるが、厳密には正しくない）一般に  $X(t)$  は、時刻  $t$  における  $f(t)$  のみならず、それよりも過去の時刻  $t'$  における  $f(t')$  にも依存する。そこで系の応答関数を  $G(t)$  とおくと、以下のように表せる。

$$X(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')f(t') dt' \quad (\text{A-1})$$

$t' \leq t$  であるのは、ある時刻における系の特性はそれよりも過去の状態に影響されることはあっても、それより未来の状態には影響されないという因果律（causality）を表す。応答関数  $G(t)$  の周波数依存性（フーリエ成分）を考える。 $\tau = t - t'$  とおいて

$$G(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (\text{A-2})$$

$\tau$  の範囲が  $-\infty$  からではなく  $0$  からになっているのは因果律の結果である。この積分を評価するため、 $\omega$  を複素数と見なし、 $\omega$  の複素平面で  $G(\omega)$  を考察する。（A-2）の右辺より、 $\tau \rightarrow \infty$  のとき  $G(\omega)$  が解析的（有限）であるためには、 $\text{Im}(\omega) > 0$ （複素平面の上半分）である。なぜなら  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$  とおくと、 $e^{i\omega\tau} = e^{i\omega_1\tau} \cdot e^{-\omega_2\tau}$  となり、 $\omega_2 < 0$  だと  $\tau \rightarrow \infty$  のとき  $\lim |e^{i\omega\tau}| \rightarrow \infty$  となるからである。

そこで図 A-1 に示すような経路  $C$ （半円の半径は十分大きい）を考えると、 $G(\omega)$  は  $C$  の内部で解析的であり、Cauchy の積分公式より

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A-3})$$

が成り立つ。一般に  $|\omega| \rightarrow \infty$  の時、 $G(\omega) \rightarrow 0$  である（系は応答できない）ので、半円から (A-3) への寄与は無視できる。よって

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A-4})$$

次に図 A-2 の経路  $C'$  において、積分

$$\int_{C'} \frac{G(z)}{z - \omega} dz \quad (\text{A-5})$$

を考える。大きな半円からの寄与は上と同様に

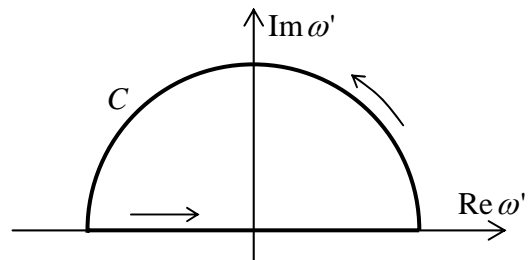


図 A-1. 式(A-3)のための積分経路  $C$ .

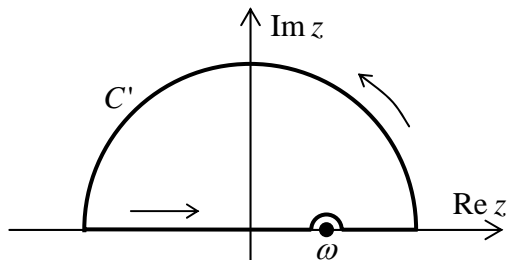


図 A-2. 式(A-5)右辺のための積分経路  $C'$

無視できるので、

$$\int_{c'} \frac{G(z)}{z-\omega} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz \quad (\text{A-6})$$

(A-6)の右辺は、留数定理を使うことにより、以下のように表せる。

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz &= \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz + i\pi (z=\omega \text{ における留数}) \\ &= \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz + i\pi \cdot G(\omega) \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

ここで P はコーシーの主値 (Cauchy principal value) を表し、

$$\text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \int_{-\infty}^{\omega-\delta} \frac{G(z)}{z-\omega} dz + \int_{\omega+\delta}^{+\infty} \frac{G(z)}{z-\omega} dz \right] \quad (\text{A-8})$$

である。つまり(A-7)の右辺において、第1項の主値は  $z = \omega$  以外の部分からの積分を表し、第2項は  $z = \omega$  を取り巻く無限に小さな半円からの寄与を表す。(A-7)を(A-4)の右辺に代入 ( $z \rightarrow \omega'$  と変数変換する) したのち整理すると

$$G(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A-8})$$

を得る。 $G(\omega)$  の実部と虚部をそれぞれ  $G_1(\omega)$ 、 $G_2(\omega)$  とおく。

$$G(\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega) \quad (\text{A-9})$$

これを(A-8)に代入して、実部と虚部をそれぞれ比較して

$$G_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A-9})$$

$$G_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{A-10})$$

を得る。(A-9)、(A-10)が、応答関数  $G(\omega)$  の実部と虚部の間の関係を与える、有名な Kramers-Kronig 関係式である。

実際の振動数は正の数であるから、(A-9)、(A-10)の積分範囲を 0 から  $\infty$  に変更することを考える。そこで(A-2)より

$$G(\omega) = G^*(-\omega) \quad (\text{A-11})$$

であることに注目し、(A-11)を(A-9)に適用すると  $G(\omega) = G(-\omega)$ 、 $G(\omega) = -G(-\omega)$  であることが判る。よって(A-9)右辺の積分は、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \int_{-\infty}^0 \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_0^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{-\infty}^0 \frac{G_2(-\omega')}{(-\omega') - \omega} d(-\omega') + \int_0^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\
&= \int_0^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' + \omega} d\omega' + \int_0^{+\infty} \frac{G_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \\
&= \int_0^{+\infty} \frac{2\omega' G_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-12}
\end{aligned}$$

となる。 $G_2$  も同様にして、以下の関係式を得る。

$$G_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' G_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-13}$$

$$G_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{G_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-14}$$

例えば伝導度  $\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2$  については(A-9)と全く同じ形をしているので、 $G_1$ 、 $G_2$  を単に  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  と置き換えて(A-12), (A-13)より

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \sigma_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-12}$$

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-13}$$

$\varepsilon$ 、 $n$  などについても同様の関係が成り立つ。

応用上重要な光反射率  $R(\omega)$  については、電場反射率の定義  $\hat{r}(\omega) = r(\omega)e^{i\theta(\omega)}$  から  $\ln \hat{r}(\omega) = \ln r(\omega) + i\theta(\omega)$ 、また  $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$  である。よって  $\ln \hat{r}(\omega)$  を応答関数と見なし、  
て Kramers-Kronig 関係式は、

$$\ln r(\omega) = \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \theta(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-14}$$

$$\theta(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{A-15}$$

となる。従って  $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$  を測定すれば、(A-15)を数値計算することによって  $\theta(\omega)$  が求まり、他の光学定数もすべて求めることが出来る。

なお(A-15)での  $\omega = \omega_0$  における特異点を除去するために(A-15)の両辺より

$$\frac{2\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = 0 \tag{A-16}$$

を差し引いた

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \text{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln[R(\omega')/R(\omega)]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{A-17})$$

を用いて数値積分を行う。積分内部の関数は  $\omega' = \omega$  で発散しない。ほかにも、(A-15)を部分積分することによって特異点を取り除く手法などが用いられている。

なお、Kramers-Kronig の関係式について、以下の2点を理解する事が重要である。

- ・ 因果律の効果は、複素応答関数  $G(\omega)$  が、複素平面において上半分に限定され、かつ上半分で解析的（有限）になることに現れる。
- ・ 積分公式の形自身は Cauchy の積分公式（数学公式）に由来するため、これらの式の形自身には特に物理上の意味があるわけではない。

また Kramers-Kronig の関係式は、単に Cauchy の複素積分公式ではなく、そこに因果律という物理的な概念を加えた結果得られた関係式であり、単なる数学的公式ではない。これらの関係式を最初に（独立に）導いた Kramers, Kronig は、いずれも優れた業績を上げた物理学者である。（しかし一方で Kramers-Kronig の関係は、複素平面の上半分で解析的という条件を満たす任意の関数で成立するため、これだけ見れば数学的公式と見なすこともできる）

## 参考文献

誘電体における電場、分極、電磁波などについて：

筆者が神戸大学理学部で担当してきた講義科目「電磁気学 II」の講義ノートに基づいています。ノート作成に際して参考にしたのは、以下の教科書です。

- ・ 長岡洋介：「電磁気学 II」（岩波書店、物理入門コース 4）
- ・ 広瀬立成：「E と H, D と B」（共立出版、物理学 One Point 10）
- ・ J. D. Jackson: “Classical Electrodynamics” (Wiley & Sons) 2nd Ed.  
[和訳もあります。「ジャクソン電磁気学・上下」（吉岡書店）]

複素誘電率、伝導率、反射率など、物質の光学的性質について：

- ・ Gerald Burns: “Solid State Physics” (Academic Press) Chap. 13, Optical properties of crystals. [和訳があります。「固体の諸性質」（東海大学出版会「バーンズ固体物理学」のうちの一冊）大学図書館にもあるはずです]
- ・ Frederick Wooten: “Optical Properties of Solids” (Academic Press)  
この分野のバイブル的教科書ですが、残念ながら絶版です。しかし上記 Burns は Wooten の内容をほぼカバーして、かつより平易に解説しているので、まずは Burns がおすすめです

Kramers-Kronig の関係式について：

- ・ 上記 Wooten の Chapter 6、および上記 Jackson の Chapter 7.10.
- ・ Jon Mathews and R. L. Walker, “Mathematical Methods of Physics” (Addison-Wesley), Appendix A-2. (複素積分 A-4 について、Wooten や Jackson では省略されている計算過程が、かなり丁寧に解説されています。)
- ・ Wikipedia 英語版の Kramers-Kronig relation の項は、数学的側面に関してはかなり良く書けていると思います。(物理への応用についてはあまり述べられていないが) これも参考にしてください。(日本語の方はだめ)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Kramers-Kronig\\_relation](http://en.wikipedia.org/wiki/Kramers-Kronig_relation)

フーリエ分光法、および光検出器の詳細について：

例えば以下を参考にしてください。

- ・ 平石次郎編：「フーリエ変換赤外分光法」（学会出版センター、日本分光学会測定法シリーズ 10）
- ・ 鈴木範人編：「光の検出器とその使い方」（学会出版センター、日本分光学会測定法シリーズ 22）