# 光 · 電磁物性 <sub>講義ノート</sub>

2016年9月27日~2016年11月4日

## 近藤高志 tkondo@castle.t.u-tokyo.ac.jp

0 はじめに

## 0.1 講義の目標

この講義では、マテリアルと電場、磁場、電磁波(光)との相互作用によって引き起こされる多彩 な現象の基礎を学ぶ。マテリアルの電場に対する応答(誘電物性)、磁場に対する応答(磁気物性、あ るいは磁性)、光(電磁波)に対する応答(光学物性、あるいは単に光物性ともいう)は様々な現象を 引き起こし、それらの多くが実用的なデバイスに活用されている。この講義では、こうした各種の物 性を原理から説明したうえで、それらが実用的なデバイスでどのように活用されているのかについて も、極力紹介していく予定である。なお、この講義の内容をきちんと理解するためには、夏学期開講 の電子・フォノン物性と半導体物性の内容の理解が不可欠である。必ずこれらの科目を履修した上で 本講義に臨むこと。

## 0.2 教科書·参考書

この講義での教科書は以下のものを指定する。

「固体物理学[改訂新版]-21世紀物質科学の基礎」イバッハ・リュート著(丸善出版)499ページ,4,536円
 固体物理学(凝縮系物理学)の教科書は多数あるが、本書はその中でも比較的コンパクトな教科書の一つ。材料系の学部レベルで必要な範囲を一通りカバーし、かつ不必要に難しくない、という点で好感が持てる。理論と実験、基礎と応用がほどよいバランスで考慮されている。章末に挿入されている問題とパネル(多少アドバンストな内容に関する長めの囲み記事)も有用。

この教科書に沿って講義を進めるわけではなく,講義自体は,初回に配布する講義ノートと毎回の講 義時に配布する追加資料とを用いて進める予定である。しかし,上記の教科書は,電子・フォノン物 性,半導体物性と共通の教科書であり,あわせて勉強すると非常に役に立つと思う。

本講義に関する参考書として、以下のものを挙げておく。

- 「光・電磁物性」多田邦雄,松本俊著(コロナ社)215ページ,3,024円
   この講義の範囲をほぼカバーした標準的教科書。この講義との整合性はこの教科書が一番良いと思う。
- 「光物性・デバイス工学の基礎」中澤叡一郎・鎌田憲彦著(培風館)292ページ(絶版)
   光物性がタイトルにあるが,誘電物性や磁気物性も多少含んだ教科書。デバイス応用を念頭に

置いた構成で、こういう本も今のうちに一度は読んでみてもよいかも知れない。

•「固体物理学入門 第 8 版」キッテル著(丸善)上巻 370 ページ, 3,672 円, 下巻 369 ページ, 3,888 円

もっとも有名な固体物理の教科書。私も学生時代には、この教科書で勉強した。標準的な教科 書なので一読を勧めるが、必ずしも理解しやすいとは言い難い(と個人的には思う)。

- 「物性科学入門」近角聰信著(裳華房)349ページ,5,508円
   日本人の著者による固体物理の教科書。コンパクトによくまとまっているが、さすがにこのページ数ではすべての分野をまんべんなくカバーすることは不可能。光物性は特に弱い。しかし、著者の専門である磁性に関してはよい教科書だと思う。
- 「光物性物理学(新装版)」 櫛田孝司 著(朝倉書店) 224 ページ(入手困難?)
   上記の教科書,参考書はいずれも,光物性に関する記述が相対的に弱い。それを補完する参考
   書として本書を推薦する。光物性に関する学部レベルの標準的教科書である。

## 0.3 講義の概要と進め方

講義は以下のスケジュールで12回おこなう予定である。

1)	9/27(火)	イントロダクション
		電場、磁場、電磁波に関する復習
2)	9/30(金)	電気分極と分極率・誘電率
3)	10/4(火)	微視的分極と巨視的分極,誘電分散
4)	10/7(金)	各種の誘電特性(強誘電性)とその応用
5)	10/11(火)	各種の誘電特性(焦電性,圧電性)とその応用
6)	10/14(金)	物質中の光,光学定数と光学スペクトル
7)	10/18(火)	光物性の古典論と半古典論
8)	10/21(金)	マテリアルの光学特性 (1)—原子,分子の光学スペクトル
9)	10/25(火)	マテリアルの光学特性 (2)―半導体における光物性とその応用
10)	10/28(金)	磁気モーメントと磁化,原子の磁性
11)	11/1(火)	常磁性と反磁性,強磁性

- 12) 11/4(金) 強磁性の起源,反強磁性,磁性体の応用
  - 11/18(金) 期末試験(予定)

成績評価はレポート(3回)と期末試験に基づいておこなう。

この講義では数式が頻出することになる。自然科学系の学問では、その論理展開を正確に表現する のに数学的表現(すなわち数式)が最も適しているからである。講義では、数式の表している意味・ 物理的描像を極力わかりやすく説明するつもりであるが、その内容をきちんと理解するためには、や はり、講義に現れる式の展開をすべて自分で追ってみることが不可欠である。

講義の中でわからないことがあれば遠慮なくその場で質問してください。質問は他の受講生にとっ ても有益である場合が多いので,できるだけ講義室でしてもらいたい。

この講義ノートとレポート課題の解答などは、順次、以下のウェブページで公開する予定。

## http://www.castle.t.u-tokyo.ac.jp/lecture/

この講義に関する質問,要望などは私宛の電子メール (tkondo@castle.t.u-tokyo.ac.jp) でも受け付ける。

2

# 1 電場,磁場,電磁波(光)

## 1.1 マクスウェル方程式

### 1.1.1 数学的準備—ベクトル場の発散と回転

任意のベクトル場 h(r) の流束を以下のように定義する。

$$(\hat{\mathbf{x}}_{\bar{\mathbf{x}}}) = \iint_{\substack{\exists \text{ man } s}} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a \tag{1.1}$$

ここで,積分は体積 V の領域を取り囲む閉曲面 S 上の表面積すべてにわたっておこない, da は閉曲 面上の点の微小面積要素, n はその点での閉曲面 S に対する(外向きの)法線単位ベクトルである (図1左を参照のこと)。ベクトル h が流体の速度ベクトルならば,これはこの領域から表面を通っ て流れ出す流体の総量を与える。考えている領域の体積を無限に小さくしていった極限(すなわち, 流束の体積密度)

div 
$$\boldsymbol{h} = \nabla \cdot \boldsymbol{h} = \lim_{V \to 0} \frac{1}{V} \iint_{\mathbb{R} \oplus \mathbb{I}} \boldsymbol{h} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}a$$
 (1.2)

を, このベクトル場 h(r) の点 r における発散 (divergence) とよぶ。直交座標系では, 発散は

$$\nabla \cdot \boldsymbol{h} = \frac{\partial h_x}{\partial x} + \frac{\partial h_y}{\partial y} + \frac{\partial h_z}{\partial z}$$
(1.3)

で与えられる。発散  $\nabla \cdot h$  がある点で正の値を持てば,そこから流れ出す流束は正であり,この点を わき出しとよぶ。これに対して, $\nabla \cdot h$  が負になる点を吸い込みという。式 (1.1) の流束は

$$\iint_{\text{BHmm } S} \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \, da = \iiint_{S \text{ boly}} \nabla \cdot \mathbf{h} \, dV$$
(1.4)

のように,発散の体積積分と等しい(ガウスの定理 (Gauss's theorem))。

ベクトル場 C(r) の循環は次の式で定義される。

(循環) = 
$$\oint_{\mu - \mathcal{I}_{\Gamma}} \boldsymbol{C} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s}$$
 (1.5)



図1 左: 平曲面 *S* 上の *h* の法線成分の面積分をベクトル場 *h*(*r*) の流束という。これは閉曲面内 の体積 *V* での  $\nabla \cdot h$  の体積積分に等しい。右: ループ  $\Gamma$  上の *C* の接線成分の線積分を *C*(*r*) の循 環という。これは閉曲線内の平面での  $\nabla \times C$  の法線成分の面積分に等しい。

ここで,積分はある面*S*を取り囲むループΓ上で一周にわたって実行し,d*s*はループの接線方向を 向いた微小線要素である(図1右を参照)。ベクトル*C*が流体の速度ベクトルならば,これはこの領 域の周囲の流れの循環(渦量)を与え,ベクトルがどれほど渦的(回転的)であるかを与える指標と なっている。この領域の面積を小さくした極限(すなわち,循環の面積密度)から

$$(\operatorname{rot} \boldsymbol{C}) \cdot \boldsymbol{n} = (\nabla \times \boldsymbol{C}) \cdot \boldsymbol{n} = \lim_{S \to 0} \frac{1}{S} \oint_{\mathcal{W} - \mathcal{T}\Gamma} \boldsymbol{C} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s}$$
(1.6)

の式で定義されるベクトル量 ∇×*C*を,このベクトル場 *C*(*r*)の点*r*における回転 (rotation) といい, その大きさはその点*r*でのベクトル場 *C*の回転性を表し,その向きは回転面に対して垂直(右ねじ の進行方向)となる。直交座標系では,回転は

$$\nabla \times \boldsymbol{C} = \left(\frac{\partial C_z}{\partial y} - \frac{\partial C_y}{\partial z}\right) \boldsymbol{i} + \left(\frac{\partial C_x}{\partial z} - \frac{\partial C_z}{\partial x}\right) \boldsymbol{j} + \left(\frac{\partial C_y}{\partial x} - \frac{\partial C_x}{\partial y}\right) \boldsymbol{k} = \begin{pmatrix} \frac{\partial C_z}{\partial y} - \frac{\partial C_y}{\partial z} \\ \frac{\partial C_x}{\partial z} - \frac{\partial C_z}{\partial x} \\ \frac{\partial C_y}{\partial x} - \frac{\partial C_x}{\partial y} \end{pmatrix}$$
(1.7)

で与えられる。\*1

式 (1.5) の循環は,以下のように,回転の面積分に等しい (ストークスの定理 (Stokes's theorem))。

$$\oint_{\nabla \mathcal{L} - \mathcal{I}\Gamma} \mathbf{C} \cdot \mathrm{d}\mathbf{s} = \iint_{\Gamma \not\models \mathcal{O} \not= \forall \overrightarrow{\mathrm{m}} \ S} (\nabla \times \mathbf{C}) \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a$$
(1.8)

実は,ベクトル場の回転の直感的理解には以下の関係式(なぜか名前がついていないのだが...)の 方がより有用である。

$$\iint_{\text{BHm } S} \mathbf{n} \times \mathbf{C} \, \mathrm{d}a = \iiint_{S \text{ boly}_{W}} \nabla \times \mathbf{C} \, \mathrm{d}V \tag{1.9}$$

## 1.1.2 マクスウェル方程式

電磁気学の基本法則であるマクスウェル (Maxwell) 方程式は,以下のような微分形式でまとめられる。

$$\nabla \cdot \boldsymbol{D} = \rho \tag{1.10a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{1.10b}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{1.10c}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \boldsymbol{i} + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \tag{1.10d}$$

ここで, *E* は電場 (electric field), *D* は電束密度 (electric flux density), *H* は磁場 (magnetic field), *B* は磁束密度 (magnetic flux desity),  $\rho$  は電荷密度 (charge density), *i* は電流密度 (current density) である。式 (1.10a) はガウス (Gauss) の法則,式 (1.10b) は磁束密度に対するガウスの法則で磁気単極 子が存在しないことを意味し,式 (1.10c) はファラデー (Faraday) の電磁誘導の法則,式 (1.10d) はア ンペール (Ampère) の法則である。

<sup>\*1</sup> i, j, k は直交座標系における単位ベクトルで、 $i = (1, 0, 0)^t, j = (0, 1, 0)^t, k = (0, 0, 1)^t$ である。

ガウスの定理とストークスの定理を用いると, 微分形式の式 (1.10a)-(1.10d) は, 以下のように積分 形式に書き直すことができる。

$$\iint_{\text{BHam} S} \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}\boldsymbol{a} = \iiint_{S \text{ powerly}} \rho \, \mathrm{d}\boldsymbol{V}$$
(1.11a)

$$\iint_{\text{B} \oplus \text{in } S} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}\boldsymbol{a} = 0 \tag{1.11b}$$

$$\oint_{\mathcal{V}-\mathcal{T}\Gamma} \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{s} = -\frac{d}{dt} \iint_{\Gamma \not\models \mathcal{O} \, \Psi \boxplus \, S} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{n} \, da$$
(1.11c)

$$\oint_{\mathcal{V}-\mathcal{T}\Gamma} \boldsymbol{H} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s} = \iint_{\boldsymbol{\Gamma} \models \boldsymbol{\mathcal{O}} \boldsymbol{\Psi} \equiv \boldsymbol{n}} \boldsymbol{s} \boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}\boldsymbol{a} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \iint_{\boldsymbol{\Gamma} \models \boldsymbol{\mathcal{O}} \boldsymbol{\Psi} \equiv \boldsymbol{n}} \boldsymbol{S} \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}\boldsymbol{a}$$
(1.11d)

すなわち,

閉曲面を貫く 
$$\boldsymbol{B}$$
 の流束 = 0 (1.12b)

閉曲線の周りの 
$$E$$
 の循環 =  $-\frac{d}{dt}$ (閉曲線内を貫く  $B$  の流束) (1.12c)

閉曲線の周りの **H** の循環 = 閉曲線内を通る全電流 + 
$$\frac{d}{dt}$$
(閉曲線内を貫く **D** の流束) (1.12d)

である。

## 1.2 真空中の電磁波・光

まず最初に,真空中でのマクスウェル方程式の解について考えてみよう。真空中では,

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{\epsilon}_0 \boldsymbol{E} \tag{1.13a}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} \tag{1.13b}$$

の関係が成り立つ。また、当然、 $\rho = 0$ 、i = 0である。この場合のマクスウェル方程式は

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{1.14a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{1.14b}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{1.14c}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} \tag{1.14d}$$

となる。

式 (1.14c) の両辺に V× をかけ,式 (1.14d) を用いると

$$\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \boldsymbol{B} = -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}$$
(1.15)

となる。ベクトル恒等式

$$\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla (\nabla \cdot A) - \nabla^2 A \tag{1.16}$$

を左辺に適用し、式 (1.14a) を用いると、波動方程式

$$\nabla^2 E - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \tag{1.17}$$

が得られる。

ほぼ同様の手順で,磁束密度に関する波動方程式

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{B}}{\partial t^2} = 0 \tag{1.18}$$

も得られる。これらの波動方程式は、電場と磁束密度がともに位相速度

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$$
(1.19)

の波動として伝搬することを示している。これがまさに電磁波 (electromagnetic wave) である。光は 電磁波の一種である。電磁波の分類を図 2\*2に示す。通常は,波長 1 mm 程度から 10 nm 程度までの 間の電磁波を光と呼ぶ。電磁波・光は電磁気学から導かれる古典的な波動であるが,同時に量子力学 によって記述される粒子としての性質も備えている。光の粒子,すなわち,光子 (photon) は

$$E = h\nu = \hbar\omega \tag{1.20}$$

のエネルギーならびに光に進行方向への運動量

$$p = \hbar k = \frac{h\nu}{c} \tag{1.21}$$

を持つ。

古典的波動としての電磁波・光を specify する index としては,通常,波長 (wavelength)  $\lambda$  が用 いられる。一方,光子としてみる立場からは光子 (photon) エネルギー  $hv = \hbar\omega$  (通常は eV 単位が 用いられる)が常用される。また,エネルギーに比例した量として分光学の分野では伝統的に波数 (wavenumber)  $\bar{v} = v/c = 1/\lambda$  (単位としては cm<sup>-1</sup> が用いられる)が用いられてきた。

1 eV は 8066 cm<sup>-1</sup> に相当し,光子エネルギー 1 eV の光の波長(真空中)は 1.24 μm である。例えば,可視光の中で緑色にみえる波長 0.50 μm の光のエネルギーは 2.5 eV,波数は 20000 cm<sup>-1</sup>,振動数は 0.60 PHz, その周期は 1.7 fsec である。

上記の波動方程式の最も単純な解として

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}_0 \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t + \boldsymbol{\phi}) \tag{1.22a}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{B}_0 \cos(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t + \phi) \tag{1.22b}$$

のような平面波を考えよう。式 (1.22a), (1.22b) を波動方程式に代入すると

$$\omega = c|\mathbf{k}| \tag{1.23}$$

という分散関係が得られる。さらに,式(1.22a),(1.22b)をマクスウェル方程式(1.14a)-(1.14c)に代入すると,

$$\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{E}_0 = \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{B}_0 = 0 \tag{1.24a}$$

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E}_0 = \omega \boldsymbol{B}_0 \tag{1.24b}$$

が得られる。すなわち, *k*, *E*, *B* は互いに直交しており(つまり, 電磁波は横波である!), *k*, *E*, *B* の順で右手系をなしている。

<sup>\*&</sup>lt;sup>2</sup> ここで用いた量の一つである波数は $\bar{\nu} \equiv 1/\lambda$  ( $\lambda$  は波長)で定義される。波数ベクトル k と紛らわしいが,波数ベクト ルの大きさは $k = 2\pi/\lambda$ で,ここで出てきた波数 $\bar{\nu}$ と異なるので混同しないように。なお,波数 $\bar{\nu}$ の単位は,習慣的に,必ず cm<sup>-1</sup> (wavenumber と読む)を用いることになっている。



図2 電磁波と光の分類

平面波を式 (1.22a), (1.22b) のように実数表示するかわりに電磁場を以下のように複素数で表示すると,計算の都合上,大変便利である。\*<sup>3</sup>

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}'_0 \exp[i(\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r} - \omega t)]$$
(1.25a)

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{B}'_0 \exp[\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)]$$
(1.25b)

ここで,振幅  $E'_0 = E_0 \exp(i\phi)$ ,  $B'_0 = B_0 \exp(i\phi)$ は一般に複素数で,複素振幅 (complex amplitude) とよばれる(実際の電場・磁束密度はこれらの式の実部であることに注意せよ)。この平面波複素数

<sup>\*&</sup>lt;sup>3</sup> あくまで計算が簡単になるというだけである。電磁気学に登場するすべての物理量は実数であることを忘れないよう に。

表示では、以下の演算子の置き換えが可能である。

$$\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega, \quad \nabla \cdot = i\mathbf{k} \cdot, \quad \nabla \times = i\mathbf{k} \times$$
 (1.26)

以下では、この複素数表示をしばしば用いる。

## 1.3 光の強度・エネルギー・パワー

マクスウェル方程式 (1.14c) に H·をかけた式と (1.14d)/µ0 に -E·をかけた式とを足しあわせると

$$\boldsymbol{H} \cdot \nabla \times \boldsymbol{E} - \boldsymbol{E} \cdot \nabla \times \boldsymbol{H} = -\mu_0 \boldsymbol{H} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t} - \epsilon_0 \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$$
(1.27)

が得られる。左辺は $\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ に等しく,右辺は $-\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2\right)$ に等しい。したがって,

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}) = -\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right)$$
(1.28)

が成り立つ。この式について平曲面内部の積分をとってガウスの定理を適用すると

$$\int_{\overline{\mathrm{dm}}} (\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}) \cdot \boldsymbol{n} \, \mathrm{d}\boldsymbol{a} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{\mathrm{pin}} U \, \mathrm{d}V \tag{1.29}$$

となる。ここで,

$$U = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2}\mu_0 H^2$$
(1.30)

は単位体積あたりの電磁場のエネルギーなので、左辺の

$$S = E \times H \tag{1.31}$$

は電磁波によって運ばれるエネルギーの流れの方向を向いたベクトルで,その大きさはこのベクトル に垂直な面の単位面積を単位時間通過するエネルギーを表している。これをポインティングベクトル (Poynting vector)と呼ぶ。真空中では,*S* || *k*, すなわち,電磁波のエネルギーは等位相面に垂直な 方向に運ばれる<sup>\*4</sup>。電磁波の強度 (intensity)(単位面積を単位時間に通過するエネルギー)はポイン ティングベクトルの大きさの時間平均で与えられ,

$$I = \langle S \rangle = \frac{\epsilon_0 c}{2} |E_0|^2 \tag{1.32}$$

となる。強度の単位としては通常 W/cm<sup>2</sup> が用いられる。また,電磁波のパワー (power)(単位時間 あたりのエネルギー)はこの強度を面積で積分したものとなる。当然,このパワーは光子のエネル ギー ħω に単位時間あたりに通過する光子数をかけたものに等しい。

## 2 誘電物性

## 2.1 物質の電場に対する応答の物理的起源

物質は電子や原子核などの電荷を持つ粒子によって構成されている。これらの電荷は,外界から印 加された電場の影響を受けて運動する。金属やドープした半導体の場合には,自由電子が電場から受

<sup>\*4</sup> 通常の等方性の物質中でもこれは正しいが,異方性媒質内では成り立たない。

けるクーロン力によって物質中を流れ,電気伝導が生じる。自由電子の存在しない絶縁体の場合は, 物質中の荷電粒子はクーロン力を受けて若干の過渡的運動を経た後,適当な平衡位置に落ち着くであ ろう。その平衡位置は外場のない場合と比べて変位しているに違いない。その結果,物資中には電荷 の偏りによる微視的な電気分極,すなわち電気双極子モーメントが発生する。固体中では,物質を構 成する原子の原子核(正の荷電粒子)と電子(負の荷電粒子)が互いに逆の方向に変位し,電気双極 子モーメントの源となる。極性分子の気体や液体では,これに加えて,極性分子の向きが電場の方向 へ配向するという効果も微視的双極子モーメントに寄与する。

#### 2.1.1 原子, 分子の双極子モーメント

まずはじめに,原子や分子の電場に対する応答を考えることによって,微視的電気分極,すなわち 電気双極子モーメントの振る舞いをみてみよう。

■原子の分極(古典的取り扱い) 正電荷 +q の原子核の周りに -q の電荷を持つ電子雲が球状に分布した単純なモデルを考えよう。これに電場 E が印加されたとき、電子雲全体が形を変えずに原子核の位置に対して電場と逆方向に変位したとする。電子運の電荷の中心が原子核の位置からずれるために、電子雲は原子核からクーロン引力を受けるはずであるが、電場があまり強くない範囲では、この力は変位量 Δx に比例するとしてよい。比例係数を k とすると、釣り合いの式 qE = kΔx より、変位量は

$$\Delta x = \frac{q}{k}E\tag{2.1}$$

となる。したがって、この原子の電気双極子モーメントは

$$p = q\Delta x = \frac{q^2}{k}E\tag{2.2}$$

と、電場に比例することになる。比例係数を  $\epsilon_0 \alpha$  と書くと、

$$p = \frac{q^2}{k}E = \epsilon_0 \alpha E \tag{2.3}$$

となる。ここで、 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ は真空の誘電率である。

$$\alpha = \frac{q^2}{\epsilon_0 k} \tag{2.4}$$

をこの原子の分極率 (polarizability) という。量子力学的に得られている水素原子の波動関数を用いて分極率を計算すると、 $\alpha = 18\pi a_{\rm B}^3$  ( $a_{\rm B}$  はボーア半径)となる。一般に、原子の分極率は原子の体積に比例する。

単位について確認しておこう。双極子モーメントの単位は SI 単位系では C·m, 電場の単位は V/m なので, 分極率 α の単位は m<sup>3</sup> である。なお, 双極子モーメントの単位としては, 習慣として,

$$1D = 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$
(2.5)

が用いられる(単位 D は debye (デバイ)と読む)。ちなみに,  $ea_{\rm B} = 2.54$  D である。

水素原子の分極率は  $\alpha = 6.7 \times 10^{-31}$  m<sup>3</sup> なので, E = 30 kV/cm (空気の絶縁破壊電圧) に対する双 極子モーメントは,わずか,  $10^{-35}$  C · m, すなわち,  $10^{-5}$  D のオーダーにしかならない。

■極性分子の分極 電場が印加されない状況下では,原子の電荷分布は球対称であるので,その双極 子モーメントは0である。これに対して,極性結合を持つ分子の対称性が低い場合には,電場が印加 されずとも有限の双極子モーメントが発生する。このように,永久双極子(permanent dipole)を持 つ分子を極性分子 (polar molecule)という。典型的な極性分子の持つ永久双極子モーメントの大きさ は1Dのオーダーである。

極性分子に電場が印加された場合について考えよう。分子の双極子モーメントをp,電場をE,その間の角を $\theta$ とすると、この双極子の持つエネルギーは

$$E = -\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{E} = -\boldsymbol{p} E \cos \theta \tag{2.6}$$

である。分子がまったく自由に回転できてゆらぎのない環境ならば,このエネルギーを最小にするよ うに分子は回転し, *θ* = 0 の状態,すなわち,分極が電場に平行になるように分子は配向する。

#### 2.1.2 巨視的電気分極

誘電体に電場を印加したときの巨視的な応答について考えよう。気体や液体や固体などの媒質中で は、物質を構成する原子の原子核と電子が互いに逆の方向に変位し、微視的な電気双極子モーメント が発生する。この双極子モーメントは、既に見たように、電場が強くない範囲では印加された電場に 比例する(式(2.3))。極性分子の気体や液体では、これに加えて、極性分子の向きが電場の方向へ配 向するという効果も重要である。有限の温度では熱運動によって分子の配向にはゆらぎが生じるが、 ボルツマン因子が exp(*pE* cos θ/*k*<sub>B</sub>*T*) であることを考慮すると、分子分極の電場方向成分の平均値は

$$\langle p\cos\theta\rangle = \frac{p^2 E \langle \cos^2\theta\rangle}{k_{\rm B}T} = \frac{p^2}{3k_{\rm B}T}E$$
 (2.7)

と, 電場 E に比例する。なお, ここでは, 電場がそれほど強くなく  $pE \ll k_{\rm B}T$  が成り立つと仮定した。

巨視的に見た物質の応答は、個々の原子や分子の持つ微視的な電気双極子を平均化したもので議論 することができる。個々の微視的電気双極子モーメントを *p*<sub>i</sub> としたとき、その体積密度

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\delta V} \sum_{i} \boldsymbol{p}_{i}$$
(2.8)

を電気分極 (electric polarization),あるいは単に分極 (polarization) とよぶ。電東密度は,一般に以下の式で定義される。

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_0 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r}) \tag{2.9}$$

電束密度はマクスウェル方程式の第一式(式 (1.10a))によって規定されているので,真電荷 ρ の分 布によってのみ決定される。これに分極の影響が付加されたものが電場 *E*(*r*) であり,これが荷電粒 子に対するクーロン力の源泉である。

負電荷である荷電子の変位によって生じる分極を電子分極 (electronic polarization,正電荷である 原子殻\*<sup>5</sup>の変位によって生じる分極をイオン分極 (ionic polarization),分子の配向によって生じる分 極を配向分極 (orientation polarization) とよんで区別する。これらは周波数依存性が互いに異なるた め、実際にどの成分が物質の分極に寄与するかは印加される電場の周波数によって変化する(後述)。

<sup>\*&</sup>lt;sup>5</sup>通常は、印加電場によって原子核と独立に運動するのは最外殻の電子だけであり、内殻の電子は原子核とともに運動すると見なせるので、ここでは、「原子殻 = 原子核 + 内殻電子」の寄与する分極をひとまとめにしておいた。

電場がそれほど強くない範囲では微視的双極子モーメントが電場に比例するので,巨視的分極 *P* も電場 *E* に比例するとみなしてよい。\*<sup>6</sup>

$$P(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) E(\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

ここで, χ は電気感受率 (electric susceptibility) とよばれる量である。
 分極の単位は SI 単位系で C/m<sup>2</sup> なので,電気感受率χ は無次元の量となる。
 通常の誘電体の場合,電気感受率の大きさは 1~10 のオーダーとなる。\*<sup>7</sup>
 線形の範囲内では,媒質中の電束密度(式 (2.9))は,

$$D(\mathbf{r}) = \epsilon_0 E(\mathbf{r}) + \epsilon_0 \chi E(\mathbf{r}) = \epsilon_0 (1 + \chi) E(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \epsilon_r E(\mathbf{r}) = \epsilon E(\mathbf{r})$$
(2.11)

と書ける。ここで,

$$\epsilon_{\rm r} = 1 + \chi \tag{2.12}$$

は物質の比誘電率 (relative dielectric constant),

$$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 (1 + \chi) \tag{2.13}$$

は物質の誘電率 (dielectric constant) である。

ある種の物質では、電場を印加しなくとも微視的双極子モーメントが一方向に配列し、有限の電気 分極が生じる場合がある。この分極を自発分極 (spontaneous polarization) といい、自発分極を有す る物質を焦電体 (pyroelectrics),特にその中で電場によって分極の向きを変えることのできる物質を 強誘電体 (ferroelectrics) とよぶ。

#### 2.1.3 誘電体の例 --- キャパシタ

面積Sの2枚の平板電極が間隔dで互いに平行に配された平行平板コンデンサについて考えよう。 上部の電極が+Qに、下部の電極が-Qに帯電している場合を考えて、このコンデンサの静電容量Cを計算しよう。面積Sが十分に大きく、かつ、間隔dが十分に小さい場合、電極中央付近では電場 は電極に垂直な成分しか持たないと考えてよい。マクスウェル方程式(積分型)(1.11a)を用いると、 電場は電極間にしか存在せず、その大きさは電極間のどの場所でも一様で

$$E = \frac{Q}{\epsilon S} \tag{2.14}$$

となることがわかる。電極間の電位差(電圧)は

$$V = Ed = \frac{Qd}{\epsilon S} \tag{2.15}$$

であるので、このキャパシタの静電容量は

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon S}{d} \tag{2.16}$$

<sup>\*6</sup> 電場が強くなるとこの比例関係は成り立たなくなる。特に,レーザ光のような強い電磁波(光)は極めて強い電場を物 質に印加するので,線形からのずれ = 非線形性 (nonlinearity) が重要な役割を果たすことになる。これを扱う学問・技 術分野を非線形光学 (nonlinear optics) という。

<sup>\*7</sup> 強誘電体や水などでは、低周波領域でこの値が  $10^2 \sim 10^4$  のオーダーにもなる。光のような高周波領域では、どのよう な物質に対しても、 $\chi \simeq 10^0 \sim 10^1$  程度である。

となる。平行平板コンデンサの静電容量が電極間の誘電体の誘電率に比例するのは,誘電体内に誘起 される電気分極が誘電体表面に作る分極電荷が外部から印加された電場を弱める効果(遮蔽効果)に 起因している。

一般に,誘電体の内部の電場は,外部から印加された電場と誘電体表面に誘起された分極電荷 (polarization charge)によって生じた電場(分極電場) *E*<sub>1</sub>の和で表される。一様に分極した誘電体 に場合,分極電荷は誘電体表面のみに現れ,その表面電荷密度は

$$\sigma_{\rm P} = \boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{n} \tag{2.17}$$

で与えられる。ここで, n は誘電体表面での法線単位ベクトルである。

上記の平行平板コンデンサの場合、分極電場

$$E_1 = -\frac{\sigma_P}{\epsilon_0} = -\frac{P}{\epsilon_0} = -\chi E \tag{2.18}$$

が外部電場と逆向きに発生する。媒質中の電場は電極上の真電荷(電荷密度 σ = Q/S)による電場 とこの分極電場の和

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} + E_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} - \frac{\sigma_P}{\epsilon_0} = \frac{Q}{\epsilon_0 S} - \chi E$$
(2.19)

で与えられる。この式より、確かに

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 (1+\chi)S} = \frac{Q}{\epsilon S}$$
(2.20)

が導出される。なお、分極電場  $E_1$  は外部から印加された電場を打ち消す方向にかかるので、これを 反電場 (depolarization field) とよぶ。

## 2.2 巨視的分極と微視的分極

通常われわれが測定可能な物質の誘電応答は巨視的分極に起因するものである。一方,物質をミクロな観点から眺める物性物理学では微視的分極(原子や分子などの双極子モーメント)について議論することの方がはるかに容易である。ここでは,巨視的量と微視的量の間の関係について考えよう。

巨視的分極は,式(2.8)のように,微視的分極密度の平均値として与えられるので,以下に示すように,巨視的な物質定数である電気感受率は微視的物質定数である分極率の体積平均で与えられると 考えたくなる。簡単のために,一種類の原子から構成される結晶が一様に分極している場合を考える と,巨視的分極は

$$\boldsymbol{P} = n\boldsymbol{p} = n\epsilon_0 \alpha \boldsymbol{E} \tag{2.21}$$

で与えられる。ここで, *n* は原子の数密度である。これと電場との間に式 (2.10)の関係が成り立つので,

$$\chi = n\alpha \tag{2.22}$$

となるはずである。

しかしながら,これが成り立つのは他の分子・原子の影響が無視できるような希薄な系の場合のみ である。それは,物質内の他の原子・分子の分極が付加的な電場を発生させるために,原子・分子が 感じる電場は物質にかかる巨視的電場と異なってしまうからである。双極子モーメント*p*は,その双 極子から*r*だけ離れた点に

$$\boldsymbol{e}(\boldsymbol{r}) = \frac{3(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r} - r^2 \boldsymbol{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}$$
(2.23)

の電場を発生させる。物質中の自分以外の原子・分子の分極が発生させるこの電場の総和と外部から印加された電場の和が、物質中の微視的原子・分子の感じる電場である。これを局所電場 (local electric field) という。ここでは、局所電場を *E*<sub>loc</sub> と表記しよう。これに対して、われわれが通常の手段で測定できる物質中の電場は、この局所場を巨視的な体積で平均化したもの

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\delta V} \iiint \boldsymbol{E}_{\text{loc}}(\boldsymbol{r}') \,\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$$
(2.24)

である。この電場を物質中の**巨視的電場 (macroscopic electric field)** とよぶ。外界から物質に印加される外部電場  $E_0$  と、巨視的電場 E、局所電場  $E_{loc}$  の三つを明確に区別し、それらの間の関係を理解することが重要である。

#### 2.2.1 巨視的電場と局所電場

まず,外部電場と巨視的電場の間の関係についてみてみよう。巨視的電場 E は,以下の式のよう に外部電場  $E_0$  と分極電荷による反電場  $E_1$  の和である。

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_1 \tag{2.25}$$

反電場の大きさは媒質内の分極の大きさ(とその分布)と試料の形状に依存する。2.1.3 節で見たように,試料表面に対して垂直方向に一様に分極した平行平板試料では

$$\boldsymbol{E}_1 = -\frac{\boldsymbol{P}}{\epsilon_0} \tag{2.26}$$

である。一様に **P** に分極した半径 *a* の球形試料の場合は,分極の向きから測った角度をθとすると, 球表面の分極電荷は *P* cos θ なので,球の中心での反電場は

$$\boldsymbol{E}_{1} = \int_{0}^{\pi} \frac{-\boldsymbol{P}\cos\theta}{4\pi\epsilon_{0}a^{2}}\cos\theta\,2\pi a^{2}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = -\frac{\boldsymbol{P}}{3\epsilon_{0}}$$
(2.27)

となる。一般に、回転楕円体の(その極限としての長円柱や薄板を含む)形状をした試料では、

$$E_{1,x} = -\frac{\gamma_x P_x}{\epsilon_0}, \quad E_{1,y} = -\frac{\gamma_y P_y}{\epsilon_0}, \quad E_{1,z} = -\frac{\gamma_z P_z}{\epsilon_0}$$
(2.28)

と書ける。ここで, x, y, z は楕円体主軸である。 $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  は反分極因子 (depolarization factor) といい, その値は試料の形状によって決定されるが, 常に,

$$\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z = 1 \tag{2.29}$$

を満足する。

次に,巨視的電場 E と局所電場  $E_{loc}$  の間の関係について考えよう。局所電場は,外部電場と試料中の(自分自身を除いた)全双極子による電場の和である。全双極子による場を,以下のように二つに分けて考えるのが便利である。すなわち,今考えている原子・分子を中心として微視的には十分大きな(たとえば 10 nm)のサイズの球の外側の分極による場  $E_2$  と,その球の内側の双極子による場 $E_3$  である。

$$E_{\text{loc}} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3$$
  
=  $E + E_2 + E_3$  (2.30)

**E**<sub>2</sub>は、球状試料の反電場の符号を変えたものと等しい。

$$E_2 = \frac{P}{3\epsilon_0} \tag{2.31}$$

これをローレンツ場 (Lorentz's field という。一方,  $E_3$  は,立方対称の結晶の場合には以下に示すように 0 になる。双極子モーメントが z 軸に平行だとすると,その影響による電場も z 成分のみを持つことになり,式 (2.23) より,

$$E_{3,z} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5} = 0$$
(2.32)

となる。ここで、格子の対称性より  $\sum_i x_i^2/r_i^5 = \sum_i y_i^2/r_i^5 = \sum_i z_i^2/r_i^5$  であることを用いた。以上をまとめると、

$$\boldsymbol{E}_{\text{loc}} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E}_2 = \boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{P}}{3\epsilon_0}$$
(2.33)

となり、局所電場は巨視的電場にローレンツ場を足したものとなることがわかる。

#### 2.2.2 感受率と分極率

原子・分子の微視的分極である双極子モーメントに関係する分極率の定義,式(2.3)は,正確には 次のように書かねばならない。

$$\boldsymbol{p} = \epsilon_0 \alpha \boldsymbol{E}_{\text{loc}} \tag{2.34}$$

一方,巨視的分極に関連した感受率は式(2.10)と同様,巨視的電場に対して定義されたものである。

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 \chi \boldsymbol{E} \tag{2.35}$$

物質の巨視的分極は微視的分極の体積平均なので,

$$P = \sum_{i} N_{i} p_{i} = \sum_{i} N_{i} \epsilon_{0} \alpha_{i} E_{\text{loc}}(i) = \epsilon_{0} \sum_{i} N_{i} \alpha_{i} \left( E + \frac{P}{3\epsilon_{0}} \right)$$
(2.36)

である。ここで、 $N_i$ ,  $\alpha_i$ ,  $E_{loc}(i)$ は、それぞれ、原子 i の濃度、分極率、局所電場である。これを P について解いて感受率を求めると、

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i}$$
(2.37)

となる。比誘電率  $\epsilon_r = \chi + 1$ を使ってこの式を書き直すと,

$$\frac{\epsilon_{\rm r}-1}{\epsilon_{\rm r}+2} = \sum_{i} N_i \alpha_i /3 \tag{2.38}$$

が得られる。これは、クラウジウス-モソッチの関係 (Clausium-Mossotti's relation) とよばれ、微視 的分極率と巨視的誘電率を関係づける重要な式である。図 3 にこの関係をグラフにしたものを示す。 微視的分極率の体積平均  $\sum_i N_i \alpha_i$  が大きくなると急激に比誘電率が増大することがわかる。

## 2.3 交流電場に対する応答

正弦波的に振動する電場

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t = \operatorname{Re} \left[ \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) \right]$$
(2.39)



図3 微視的分極率と巨視的誘電率の間の関係

に対する応答を考えよう。古典論の立場から,物質をいろいろな固有振動数を持つ電気双極子の集ま りとみなすことにしよう。一つの電気双極子はバネで束縛された電荷とみなして,速度に比例する 摩擦力を受けながら振動する調和振動子として扱う。このようなモデルをローレンツ (Lorentz) モデ ルという。運動方程式は

$$m\frac{\mathrm{d}^{2}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^{2}} + m\Gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} + m\omega_{0}^{2}\boldsymbol{r} = e\boldsymbol{E}_{0}\exp(-\mathrm{i}\omega t)$$
(2.40)

と書ける。ここで,  $m, e, \omega_0$  はそれぞれ荷電粒子の質量, 電荷, 固有振動数である。強制振動によっ て変位 r も角振動数  $\omega$  で振動すると考えられるので  $r = r_0 \exp(-i\omega t)$  を代入すると

$$\mathbf{r}_0 = \frac{e\mathbf{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - \mathrm{i}\Gamma\omega)} \tag{2.41}$$

が得られる。このような振動子が単位体積中に N 個あるとすると,分極は P = Ner で与えられる ので,

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon}_{\rm r} \boldsymbol{E} = \epsilon_0 \left(\epsilon_1 + \mathrm{i}\epsilon_2\right) \boldsymbol{E}$$
(2.42)

より

$$\tilde{\epsilon}_{\rm r}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$
(2.43)

が導かれる。ここで、 $\tilde{\epsilon}_{r}$  は複素誘電率 (complex dielectric constant) である。これを実部と虚部に分 けると

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$
(2.44a)

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}$$
(2.44b)

となる。このように誘電率が周波数によって変化する現象を誘電分散 (dielectric dispersion) といい, 周波数の関数となった誘電率  $\epsilon(\omega)$  を誘電関数 (dielectric function) とよぶ。ローレンツモデルでの誘



図4 ローレンツモデルによる誘電関数(左)とデバイ緩和型誘電関数(右)の分散

電関数の実部,虚部の概形を図4に示す。イオン分極や電子分極はこのローレンツ型の分散を示す。 イオン分極の共鳴は通常赤外領域に,電子分極の共鳴は可視から紫外領域に現れる。

次に,極性分子の配向によって生じる配向分極の交流電場に対する応答を考えよう。外場が存在し ないとき,分極は

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\tau}\boldsymbol{P} \tag{2.45}$$

にしたがって緩和し,  $P(t) = P_0 \exp(-t/\tau)$ と指数関数的に減衰していくであろう。ここで,  $\tau$  はデバ イ緩和時間 (Debye relaxation time) である。一方,静的な外場  $E_{DC}$  が印加されたときには,静的な 分極

$$P_{\rm DC} = \epsilon_0 \chi_{\rm s} E_{\rm DC} \tag{2.46}$$

が発生する。交流電場中での分極の時間発展は

$$\tau \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}}{\mathrm{d}t} + \boldsymbol{P} = \epsilon_0 \chi_{\mathrm{s}} \boldsymbol{E} \tag{2.47}$$

で記述できる。この式の強制振動解から、次の誘電関数が導出される。

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\chi_s}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(2.48a)

$$\epsilon_2(\omega) = \chi_s \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(2.48b)

このような分散を示す誘電関数をデバイ緩和 (Debye relaxation) 型誘電関数という。図4 にデバイ緩 和型誘電関数の分散の概形を示す。配向分極は典型的なデバイ緩和型分散を示し、1/τ はラジオ波か らマイクロ波の領域の周波数に相当する。

誘電率と同様に,

$$\boldsymbol{P} = \epsilon_0 \tilde{\boldsymbol{\chi}} \boldsymbol{E} = \epsilon_0 \left( \boldsymbol{\chi}' + \mathrm{i} \boldsymbol{\chi}'' \right) \boldsymbol{E}$$
(2.49)

で複素感受率 (complex susceptibility) を定義すると、電気分極は

$$\boldsymbol{P} = \operatorname{Re}\left[\epsilon_0 \tilde{\boldsymbol{\chi}} \boldsymbol{E}_0 \exp(-\mathrm{i}\omega t)\right] = \epsilon_0 \left|\tilde{\boldsymbol{\chi}}\right| \boldsymbol{E}_0 \cos(\omega t - \delta)$$
(2.50)

と表せる。ここで,

$$\delta = \tan^{-1} \frac{\chi''}{\chi'} \tag{2.51}$$

は、分極の振動の電場に対する位相遅れである。

感受率や誘電率が複素数になるということは、このように、印加された振動電場に対して分極の振動に位相遅れが生じていることに対応している。分極が外場の振動に追随できずに時間遅れが生じる 現象を誘電余効 (dielectric aftereffect) という。分極の位相遅れによって誘電損失 (dielectric loss) が 発生する。誘電体によるエネルギー吸収は

$$W = \left\langle \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\omega}{2} \left| \tilde{\chi} \right| \left| \boldsymbol{E}_0 \right|^2 \sin \delta = \frac{\omega}{2} \chi_2 E_0^2 = \frac{\omega}{2} \epsilon_2 E_0^2$$
(2.52)

となる。

## 2.4 各種の誘電特性

#### 2.4.1 結晶の対称性と誘電特性

結晶の誘電特性は、その結晶の有する対称性と密接な関係がある。たとえば、自発分極を有する結 晶は必然的に中心対称性(反転対称性)を持たない結晶点群に属していなければいけないことは容易 に想像がつく(以下で見るように、中心対称性を欠くことは自発分極が発現するための十分条件では ないことに注意せよ)。厳密には、以下のように分類される。

反転対称性を有する点群 (11)

全 32 点群のうち,反転中心を有する以下の 11 点群に属する結晶は,いわゆる常誘電性 (paraelectricity)のみを示す。

三斜晶系:  $\overline{1}$  ( $C_i = S_2$ ) 単斜晶系: 2/m ( $C_{2h}$ ) 斜方晶系: mmm ( $D_{2h}$ ) 正方晶系: 4/m ( $C_{4h}$ ), 4/mmm ( $D_{4h}$ ) 三方晶系:  $\overline{3}$  ( $C_{3i}$ ),  $\overline{3}m$  ( $D_{3d}$ ) 六方晶系: 6/m ( $C_{6h}$ ), 6/mmm ( $D_{6h}$ ) 立方晶系: m3 ( $T_h$ ), m3m ( $O_h$ )

• 反転対称性を欠く点群

残りの 21 点群は対称中心を欠いた構造をとる。これらは,その中心対称性を欠いた構造に起因して, 圧電効果 (piezoelectric effect), 逆圧電効果 (converse piezoelectric effect)\*<sup>8</sup>と 2 次非線形光学効果 (quadratic nonlinear-optical effects) (これには,(線形)電気光学効果 ((linear) electrooptic effect)や光第 2 高調波発生 (optical second-harmonic generation) などの効果が含まれる)を示す。これらは,さらに極性を持つ点群(極性点群)と極性を持たない点群とに分けられる。

## - 極性を持たない点群 (11) 以下の 11 点群に属する結晶は,極性を持たないため自発分極が生じない。

<sup>\*&</sup>lt;sup>8</sup> 電気ひずみ (electrostriction) とよばれることもあるが,これは通常,印加電場の2乗に比例して歪みが生じる,より高 次の効果を指すことが多い。



斜方晶系: 222 (*D*<sub>2</sub>) 正方晶系:  $\bar{4}$  (*S*<sub>4</sub>), 422 (*D*<sub>4</sub>),  $\bar{4}2m$  (*D*<sub>2d</sub>) 三方晶系: 32 (*D*<sub>3</sub>) 六方晶系:  $\bar{6}$  (*C*<sub>3h</sub>), 622 (*D*<sub>6</sub>),  $\bar{6}m2$  (*D*<sub>3h</sub>) 立方晶系: 23 (*T*), 432 (*O*)\*<sup>9</sup>,  $\bar{4}3m$  (*T*<sub>d</sub>)

- 極性を持つ点群 (10)

以下の 10 点群に属する結晶は極性結晶 (polar crystals) とよばれ,上記の効果に加えて焦 電性 (pyroelectricity) をしめす。当然ながら,これらの結晶は自発分極があり,この中で, その自発分極の向きを外部電場によって変えられるものを特に強誘電体 (ferroelectrics) という。

三斜晶系: 1 ( $C_1$ ) 単斜晶系: 2 ( $C_2$ ), m ( $C_s = C_{1h}$ ) 斜方晶系: mm2 ( $C_{2v}$ ) 正方晶系: 4 ( $C_4$ ), 4mm ( $C_{4v}$ ) 三方晶系: 3 ( $C_3$ ), 3m ( $C_{3v}$ ) 六方晶系: 6 ( $C_6$ ), 6mm ( $C_{6v}$ )

## 2.4.2 強誘電性

ある温度領域で極性点群構造をとり、そのときに生ずる自発分極の向きを外部電場によって変えら れる物質のことを強誘電体 (ferroelectrics) という。強誘電体に電場を印加したときの分極の大きさ は、図5に示すようなヒステリシスを示す。強誘電結晶を作製した初期状態では、通常、自発分極の 向きが場所ごとに異なる、分域 (domain) 構造をとる。そのため、結晶全体の巨視的な分極は0であ る (点 O)。ここに電場を印加すると、分域境界 (domain wall) が移動し、外部電場と同じ方向に分 極した分域の体積が増加、外部電場と異なる方位の分極を有する分域の体積が減少していくことに よって巨視的分極が現れる (O→A→B)。最終的にはすべての領域が一様に分極し、その巨視的分極

<sup>\*9</sup> この点群は少々特殊で,圧電性や電気ひずみ,電気光学効果,光第2高調波発生などの効果は示さないが,その他の2 次非線形光学効果(たとえば和周波発生や差周波発生)は発現する。

は飽和状態に達する (C)。\*<sup>10</sup>この状態から電場を0に戻しても、分域壁は移動しないので分極は消滅 せず、一定の分極  $P_r$ が残る。この  $P_r$ を残留分極 (remanent polarization) とよぶ。\*<sup>11</sup>反対方向の電 場を印加していくと、再び分域壁の移動が始まり、最終的に最初と反対方向に(すなわちこの時点で 印加されている電場と同じ向きに)一様に分極した状態に飽和する (C')。この過程で P = 0にする のに必要な電場  $E_c$ を抗電場 (coercive field) という。

強誘電体は,自発分極の発現するメカニズムに基づいて,秩序-無秩序型と変位型の二つのグルー プに分類される。

秩序-無秩序型強誘電体の典型的な例が NaNO<sub>2</sub> である。有限の双極子モーメントを有する (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 基は NaNO<sub>2</sub> 結晶中で上向きと下向きの二種類の配向をとり得る。これがランダムに混在している場 合 (無秩序状態) は巨視的分極は生じないが,双極子モーメントが一方向にそろえば(秩序状態)自 発分極が発現する。

一方,変位型強誘電体の典型例はペロブスカイト型結晶構造をとる BaTiO<sub>3</sub> である。面心位置にある O<sup>2-</sup> イオンに対して,体心位置の Ti<sup>4+</sup> と立方体角位置の Ba<sup>2+</sup> が 〈001〉 方向に変位すれば 〈001〉 に 平行な自発分極が生じる。

自発分極が生じる原因の一つはローレンツ場であると理解されている。BaTiO<sub>3</sub>の例をとろう。面 心位置の O<sup>2-</sup> イオンがなにかのはずみでわずかに下向きに変位したとしよう。これによって上向 きの分極が生じ,そのローレンツ場 (これも上向きである)によって体心位置の Ti<sup>4+</sup> イオンが上 向きに変位する。その結果上向きの分極とローレンツ場はさらに強くなり,O<sup>2-</sup> イオンはさらに下 向きに変位する。これが連鎖的に進行して自発分極が発生するのである(分極崩壊 (polarization catastrophe))。\*<sup>12</sup>これは、14 ページの式 (2.37) から即座に得られる比誘電率

$$\epsilon_r = \chi + 1 = \frac{1 + \frac{2}{3}\sum_i N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3}\sum_i N_i \alpha_i}$$
(2.53)

が

$$\frac{1}{3}\sum_{i}N_{i}\alpha_{i}=1$$
(2.54)

の場合に無限大に発散することに対応している。

光学フォノンの周波数が0(すなわち波長は無限大)になり\*<sup>13</sup>、イオンの変位が凍結した状態が強誘電状態に対応していると考えることができる。この「ソフトフォノンモードの凍結」は、温度が上がって熱ゆらぎが大きくなると実現できなくなる。温度上昇に伴い格子の熱振動が大きくなり、実効的なローレンツ場が小さくなってしまうからである。したがって、一般に、強誘電体では温度上昇に伴って自発分極が小さくなり、ある温度以上では自発分極のない常誘電状態 (paraelectric state) に転移 (transition) する。この転移の起こる温度  $T_{\rm C}$  を強誘電キュリー温度 (ferroelectric Curie temperature) という。この強誘電性-常誘電性転移は、結晶構造の変化を伴う構造相転移の一種である。

<sup>\*&</sup>lt;sup>10</sup> このように,外部電場を印加することによって強誘電体を一様に分極させることをポーリング (**poling**),あるいは分極 処理とよぶ。

<sup>\*&</sup>lt;sup>11</sup> 図 5 中の P<sub>s</sub> を飽和分極 (saturation polarization) という。P-E ヒステリシス曲線の P<sub>s</sub>-B-C の部分に有限の傾きがあるのは、自発分極に加えて、電場によって(通常の誘電体と同様のメカニズムで)誘起される分極の寄与があるからである。

<sup>\*&</sup>lt;sup>12</sup> このままいくと分極が無限大に発散してしまうが、もちろんそのようなことにはならない。ここまでの議論で考慮して いない復元力の高次項が効いて分極が有限の値に落ち着くのである。

<sup>\*&</sup>lt;sup>13</sup> このように周波数が小さくなったフォノンをソフトフォノンという。

キュリー点以上の温度域での誘電率について考えよう。式 (2.53) で与えられる誘電率の値は  $\sum_i N_i \alpha_i$ の値の臨界値 (3) からのずれに対して敏感に変化する。臨界温度直上で (1/3)  $\sum_i N_i \alpha_i$  が温度 変化に対して

$$\frac{1}{3}\sum_{i} N_{i}\alpha_{i} \simeq 1 - (T - T_{\rm C})/C$$
(2.55)

と,温度に対して線形に変化するとみなしてよかろう。すると,常誘電相の誘電率の温度変化は

$$\epsilon_r \simeq \frac{C}{T - T_{\rm C}} \tag{2.56}$$

と変化することになる(キュリー-ワイスの法則 (Curie-Weiss law))。

キュリー温度の直上では誘電率が極端に大きくなるので,高誘電率キャパシタの材料として,室温 付近以下にキュリー点を持たせたある種の強誘電性セラミクスが応用上重要な役割を果たしている。

#### 2.4.3 焦電性

極性点群に属する結晶は自発分極を有する。そのため、極性結晶試料表面には分極電荷が発生しているが、定常状態では、この電荷は外部回路を通して供給される電荷や雰囲気中のイオン・電子によって中和されている。自発分極の大きさは温度に依存するので、試料の温度が変化するとそれに対応して自発分極の大きさが変化し、試料表面の分極電荷の大きさが変化する。そのため、試料表面での電気的中和が破れ、表面電荷が発生するように見える。これを**焦電気 (pyroelectricity)** という。この表面電荷の変化を外部回路を通して検出すれば、微小な温度変化を検出することができる。温度が $\Delta T$  変化したときの飽和分極の変化量  $\Delta P_s$  は

$$\Delta P_s = p \Delta T \tag{2.57}$$

で与えられる。ここで,

$$p = \frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}T} \tag{2.58}$$

は焦電係数である。強誘電キュリー温度の近くでは焦電係数が大きくなる。

焦電体が外部回路に接続されていれば、温度変化に伴う分極電荷量の変化を補うために、外部回路 に電流が流れる。この焦電電流密度は

$$i = \frac{\mathrm{d}P_s}{\mathrm{d}t} = p\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{2.59}$$

で与えられる。すなわち,温度の時間変化率に対応した電流が流れることになる。これを利用した焦 電素子が人体検出用などの赤外線センサに応用されている。

#### 2.4.4 圧電効果

強誘電体の例を見ればあきらかなように、分極の発生には結晶のひずみが伴う。したがって、外部 から電場を印加すると試料が機械的にひずむ現象が発生することになる。反転対称性を持たない結 晶の場合、このひずみは分極の大きさ、すなわち外部電場の大きさに比例する。これを逆圧電効果 (converse piezoelectric effect)(あるいは、後述の(狭義の)圧電効果とひとまとめにして単に圧電効 果)とよぶ。\*<sup>14</sup>逆に、反転中心を欠く構造の材料に外部から応力を加えたときに、その応力に比例し

<sup>\*&</sup>lt;sup>14</sup> さらに高次の効果で,分極・電場の2乗に比例するひずみも発生する(対称中心を有する構造の結晶ではこの高次の効果のみが観測される)。これを電気ひずみ(電歪)(electrostriction)という。

た大きさの電場が試料内に発生する。これを**圧電効果 (piezoelectric effect)** という。反転対称性を持たない構造の材料は圧電性(と逆圧電性)を示す。

圧電効果は,機械的物理変数と電気的物理変数の間の相互作用である。機械系の変数である応力 τ, ひずみ σ と,電気系の変数である電場 E と電束密度 D の間に成り立つ以下の関係式を圧電基本 式という。

$$\sigma = c\tau + dE \tag{2.60a}$$

$$D = d\tau + \epsilon_0 \epsilon_r E \tag{2.60b}$$

ここで, *c* は弾性コンプライアンス定数, *d* は**圧電定数 (piezoelectric constant)**(単位は通常 C/N が 用いられる)である。式 (2.60a)(の右辺第 2 項)が逆圧電効果を,式 (2.60b)(の右辺第 1 項)が(狭 義の)圧電効果を表している。圧電効果も逆圧電効果も同じ圧電定数 *d* が用いられていることに注 意。\*<sup>15</sup>

圧電性は、電気的入力を機械的出力に変換する、あるいは逆に、機械的入力を電気的出力に変換す るために利用することができ、これを用いた圧電素子(ピエゾ素子)の応用範囲は極めて広い。衝撃 点火装置やスピーカー、表面弾性波(SAW: surface acoustic wave)フィルタ、超音波トランスデュー サ、精密アクチュエータなどがその例である。

ー般に,強誘電体は大きな圧電定数を有するものが多く,PZT (Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>)やLiNbO<sub>3</sub>,LiTaO<sub>3</sub>, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などが広く用いられている。また,強誘電性を示さずとも圧電性を 呈する物質も多数有り,水晶 ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)やAlN, ZnO といった材料も用いられる。

## 3 光物性

## 3.1 物質中の光

### 3.1.1 透明媒質中の光の伝搬

電気的に中性な絶縁体 ( $\rho = 0, i = 0$ ) 中を伝搬する電磁波・光について考えよう。物質の構成方程 式

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \epsilon_{\rm r} \boldsymbol{E} \tag{3.1a}$$

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \mu_r \boldsymbol{H} \tag{3.1b}$$

\*<sup>15</sup> これは以下のような熱力学的考察から正しいことが示される。温度 T において応力 τ と電場 E が印加された結晶の Gibbs 自由エネルギーは

$$G = U - \sigma\tau - DE - ST \tag{2.61}$$

で与えられる。ここで,U は内部エネルギー,S はエントロピーである。

$$dU = \tau d\sigma + E dD + T dS \tag{2.62}$$

なので,

$$dG = -\sigma d\tau - DdE - S dT \tag{2.63}$$

である。これより,  $D = -\left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)_{\tau T}$ ,  $\sigma = -\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{ET}$ 。式 (2.60a) の定義から得られる

$$d = \frac{\partial \sigma}{\partial E} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E \partial \tau}\right)_T \tag{2.64}$$

は,確かに式 (2.60b) から導出される

$$d = \frac{\partial D}{\partial \tau} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial E \partial \tau}\right)_T \tag{2.65}$$

と等しい。

を用いると,マクスウェル方程式は

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{3.2a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{3.2b}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{3.2c}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \epsilon_{\rm r} \mu_{\rm r} \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$$
(3.2d)

となる。このマクスウェル方程式から、波動方程式

$$\nabla^2 E - \epsilon_{\rm r} \mu_{\rm r} \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$
(3.3a)

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} - \epsilon_{\rm r} \mu_{\rm r} \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{B}}{\partial t^2} = 0$$
(3.3b)

が導かれる。これから、物質中での光の位相速度は

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r \epsilon_0 \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$$
(3.4)

であることがわかる。ここで,屈折率 (refractive index)

$$n = \sqrt{\epsilon_{\rm r} \mu_{\rm r}} \tag{3.5}$$

を導入することで、おなじみの

$$v = \frac{c}{n} \tag{3.6}$$

の関係が得られる。通常の誘電体では、ほぼ $\mu_r = 1$ なので、

$$n = \sqrt{\epsilon_{\rm r}} \tag{3.7}$$

である。\*16同時に,

$$|\mathbf{k}| = \frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \tag{3.8}$$

であることも直ちに示される。また、多少の計算によって、物質中の光強度は光電場振幅 *E*<sub>0</sub> を用いて

$$I = \frac{\epsilon_0 nc}{2} |E_0|^2 \tag{3.9}$$

で与えられることも導出できる。

ところで、物質中での光の位相速度が屈折率の分だけ遅くなるのはなぜであろうか。これは、物質 中に誘起される分極による付加電場の影響であると考えることができる。光のような高周波の電磁波 では、物質中で動くことのできる荷電粒子は電子だけである。電子は電磁波の電場成分によってクー ロン力を受け、運動する<sup>\*17</sup>。運動する電荷は、再び電磁波を放射するので、物質中の電磁波は、結 局、外から入射した電磁波と物質内の各電荷の作る付加的な電磁波の総和となる。

<sup>\*&</sup>lt;sup>16</sup> 最近になって,光の領域で, $\epsilon_r \neq 1$ かつ $\mu_r \neq 1$ であるような物質を人工的に作製できるようになってきた。このような物質をメタマテリアル (metamaterial) という。適切に設計することによって, $\epsilon_r < 0$ かつ $\mu_r < 0$ を満たすようなメタマテリアルをを作り出すことができる。この場合には,n < 0,すなわち屈折率が負になるという通常考えられないような状況が出現する。このような負の屈折率 (negative index) を利用しようという研究が進められている。

<sup>\*&</sup>lt;sup>17</sup> 電荷は磁場によるローレンツ力も受けるが、こちらは電場によるクーロン力に比べるとはるかに小さいので、通常は無 視できる。

x 軸上を加速度運動している電荷 q の荷電粒子を考えよう。時刻 t における電荷の座標を x(t) とすると、この電荷から距離 r 離れた点に生じる電場大きさは

$$E(t) = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\cos\theta}{r} \ddot{x} \left(t - \frac{r}{c}\right)$$
(3.10)

で与えられる\*<sup>18</sup>。ここで,  $\theta$  は電荷から観測点を結ぶベクトル r と x 軸とのなす角である。また, その電場の向きは, r と x 軸を含む平面内で, かつ, r に垂直である。次に, 単振動的に運動する電荷が xy 面内 (z = 0 としよう)で面密度  $\eta$  で均一に分布している場合について考える。すべての電荷は同位相で振動しているとし,  $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$  とする。この場合には, 観測点 z (> 0) での電場は, それぞれの電荷からの寄与を足し合わせたものとなるので,

$$E_{\rm r}(z,t) = \iint \frac{q\omega^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\cos\theta}{r} \exp\left[-i\omega\left(t-\frac{r}{c}\right)\right] \,\mathrm{d}x \,\mathrm{d}y$$
$$\simeq -i\omega\frac{\eta q x_0}{2\epsilon_0 c} \,\exp\left[-i\omega\left(t-\frac{z}{c}\right)\right] \tag{3.11}$$

となる。このことを踏まえて, z = 0にある上述の電荷シートの左側  $z = -\infty$ から x 方向に振動する 電場を有する平面波  $E_i(z,t) = E_i^0 \exp[i(kz - \omega t)]$ が入射したときに z > 0のある点での電場がどうな るかを求めてみよう。電荷が入射電場  $E_i(0,t) = E_i^0 \exp(-i\omega t)$ に即座に追随して同位相で運動するな らば,その座標は  $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ となるので,観測点におけるトータル電場は以下のようになる。

$$E^{\text{total}}(z,t) = E_{i}(z,t) + E_{r}(z,t)$$

$$\simeq E_{i}^{0} \exp[i(kz - \omega t)] - i\omega \frac{\eta q x_{0}}{2\epsilon_{0}c} \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{z}{c}\right)\right]$$

$$= E_{i}^{0} \exp[i(kz - \omega t)] \left(1 - i\frac{\omega \eta q x_{0}}{2\epsilon_{0}cE_{i}^{0}}\right)$$

$$\simeq E_{i}^{0} \exp[i(kz - \omega t)] \exp\left(-i\frac{\omega \eta q x_{0}}{2\epsilon_{0}cE_{i}^{0}}\right)$$
(3.12)

この式は,電荷シートのために,ある位置 z での光の位相が <u> $2q_0 R_1^0$ </u> だけ進むことを意味している。すなわち,物質中では電荷が光電場に追随して振動するために,ある場所で見た光の位相の進みが早くなり,その結果,波長が短く,すなわち,位相速度が遅くなるのである。これが屈折率としてよく知られた量の物理的起源である。

#### 3.1.2 吸収媒質中の光の伝搬―複素誘電率と複素屈折率

「絶縁体」という制限をはずした場合に,物質中の光の伝搬がどのように変わるかを見てみよう。 マクスウェル方程式(アンペールの法則)より,

$$\boldsymbol{E} \cdot (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H}) = \boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{E} + \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}$$
(3.13)

が得られる。ベクトル恒等式

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}) = \boldsymbol{H} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{E}) - \boldsymbol{E} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{H})$$
(3.14)

<sup>\*18</sup> この式の導出は省略する。興味がある人は適当な電磁気学の教科書を参照すること。

を用いると,

$$i \cdot E = -E \cdot \frac{\partial D}{\partial t} - H \cdot (\nabla \times E) - \nabla \cdot (E \times H)$$
$$= -E \cdot \frac{\partial D}{\partial t} - H \cdot \frac{\partial B}{\partial t} - \nabla \cdot (E \times H)$$
(3.15)

となる。左辺は電場がする仕事であるので、右辺は電磁場に関連して媒質から失われるエネルギーで ある。実際、右辺第3項にはポインティングベクトルが現れている。媒質中の電場のエネルギー減少 は右辺第1項で表されているが、これは

$$\boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = \epsilon_0 \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\epsilon_0}{2} \boldsymbol{E}^2 \right) + \boldsymbol{E} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial t}$$
(3.16)

と書き直せる。 $E \cdot \frac{\partial P}{\partial t}$ は、物質が電場との相互作用の結果吸収するエネルギーに相当する。

この媒質による電場(すなわち電磁波)エネルギーの吸収をもう少し詳しく調べてみよう。媒質中 を流れる電流密度*i*は通常は電場*E*に比例し,

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E} \tag{3.17}$$

と書ける ( $\sigma$  は電気伝導率 (conductivity) である)。中性 ( $\rho = 0$ ) の非磁性体 ( $\mu_r = 1$ ) の場合のマクス ウェル方程式は

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E} = 0 \tag{3.18a}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{3.18b}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{3.18c}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \sigma \boldsymbol{E} + \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$$
(3.18d)

となる。式 (3.18c) の両辺の rot (Vx) をとり,式 (3.18d) を用いると

$$\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \boldsymbol{B} = -\mu_0 \sigma \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} - \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2}$$
(3.19)

となる。これから,最終的に波動方程式

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \sigma \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} - \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = 0$$
(3.20)

が得られる。これにこ方向に伝搬する平面波の解(複素数表示)

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}_0 \exp[\mathrm{i}(kz - \omega t)] \tag{3.21}$$

を代入すると

$$-k^{2} + i\sigma\mu_{0}\omega + \epsilon_{r}\epsilon_{0}\mu_{0}\omega^{2} = 0$$
(3.22)

が得られる。ここで

$$\epsilon_r + i\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \equiv \tilde{\epsilon}_r \equiv \tilde{n}^2 \tag{3.23}$$

で定義される複素誘電率  $\tilde{\epsilon}_r$  と複素屈折率  $\tilde{n}$  を導入すると,

$$k = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}_r}}{c}\omega = \frac{\tilde{n}}{c}\omega \tag{3.24}$$

となる。すなわち,波数ベクトル k は複素数ベクトルであることがわかる。これを式 (3.21) に代入 すると

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}_0 \exp\left\{i\omega\left(\frac{n}{c}z - t\right)\right\} \exp\left(-\frac{\kappa\omega}{c}z\right)$$
(3.25)

と, 伝搬に伴って電場振幅が指数関数的に減少することがわかる。これが吸収 (absorption) である。 なお,

$$\tilde{n} \equiv n + \mathrm{i}\kappa \tag{3.26}$$

で,実部 *n* は屈折率 (refractive index),虚部 κ は消衰係数 (extiction coefficient) と呼ばれる。複素 誘電率を実部と虚部に分けて

$$\tilde{\epsilon}_r \equiv \epsilon_1 + i\epsilon_2 \tag{3.27}$$

と書くと,

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \tag{3.28a}$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \tag{3.28b}$$

あるいは,

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right) \tag{3.29a}$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left( -\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)$$
(3.29b)

が成り立つ。

ここまでの議論で,誘電率の虚数部分,すなわち分極の振動の位相遅れが光吸収に結びついている ことがわかった。このことは,屈折率に対する分極の寄与の議論(3.1.1節)に位相遅れを持ち込む ことでも理解できる。電荷の振動運動に  $x(t) = (x_r + ix_i) \exp(-i\omega t) \ge 90^\circ$ だけ位相の遅れた振動成分  $x_i$ を持ち込んで式 (3.12) に代入すると,

$$E^{\text{total}}(z,t) = E_{i}^{0} \exp\left(-\frac{\omega \eta q x_{i}}{2\epsilon_{0} c E_{i}^{0}}\right) \exp[i(kz - \omega t)] \exp\left(i\frac{\omega \eta q x_{r}}{2\epsilon_{0} c E_{i}^{0}}\right)$$
(3.30)

となることから、電荷の振動の位相遅れは光電場の減衰、すなわち光吸収に寄与することがわかる。

## 3.2 光学定数と光学スペクトル

#### 3.2.1 透過率と吸収係数

式 (3.25) より,光強度は

$$I(z) = I(0) \exp\left(-\frac{2\kappa\omega}{c}z\right) = I(0) \exp(-\alpha z)$$
(3.31)

と伝搬長に対して指数関数的に減衰することがわかる。ここで,

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \tag{3.32}$$

を吸収係数 (absorption coefficient) と呼ぶ (通常 cm<sup>-1</sup> の単位が用いられる)。吸収性試料中を伝搬 する光の強度は試料厚さに対して指数関数的に減少する。強度  $I_0$  の単色光が厚さ Lの試料を透過し て強度  $I_t$  になる場合,透過率は次の式で与えられる。

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\alpha L) = 10^{-A}$$
(3.33)



図6 垂直入射配置での入射・反射・透過電磁波

ここで,

$$A = (\log_{10} e) \alpha L = 0.434 \, \alpha L \tag{3.34}$$

を試料の光学密度 (Optical Density, OD) あるいは吸光度 (absorbance) という(これは無次元の量で ある)。\*<sup>19</sup>試料が溶液の場合には,吸光度 A は溶液の濃度 c に比例する(Beer の法則)場合が多い。 吸光度を

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot L$$
 ( $c$ の単位は mol/ $\ell$ ,  $L$ の単位は cm) (3.35)

とあらわしたときの比例係数 ε は溶媒物質固有の量で, モル吸光係数とよばれる。 ε の単位は上記の 定義から ℓ/mol・cm となるが,通常は単位を表記せずに用いられる。吸収係数・モル吸光係数はも ちろん光の波長・光子エネルギーによって異なり,光の波長・光子エネルギーの関数となる。それに 対応して,透過率,吸光度 (OD) も波長・光子エネルギーの関数となる。波長,あるいは光子エネル ギーの関数として得られた透過率の曲線を透過スペクトル,吸光度 (OD),あるいは吸収係数・モル 吸光係数の曲線を吸収スペクトルとよぶ。

3.2.2 反射率

吸収性媒質(すなわち誘電率・屈折率が複素数で表される物質)の垂直入射光に対する反射率を求 めよう。図6のように複素比誘電率 ξ,の媒質の表面に真空側から垂直に(|| z)入射する電磁波を考 えよう。x方向に振動する入射平面波光電場

$$\boldsymbol{E}^{\mathrm{I}}(z,t) = \hat{\boldsymbol{e}}_{x} \boldsymbol{E}^{\mathrm{I}}(z,t) = \hat{\boldsymbol{e}}_{x} \boldsymbol{E}^{\mathrm{I}} \exp\left[\mathrm{i}(kz - \omega t)\right]$$
(3.36)

に付随する磁場ベクトルは、マクスウェル方程式(1.10c)より以下のように求められる。

$$\boldsymbol{H}^{i}(z,t) = \hat{\boldsymbol{e}}_{y}H^{i}(z,t) = \hat{\boldsymbol{e}}_{y}\frac{\sqrt{\tilde{\boldsymbol{e}}_{r}}\mu_{0}}{c}E^{i}\exp\left[i(kz-\omega t)\right]$$
(3.37)

<sup>\*&</sup>lt;sup>19</sup> 物性の分野では通常お目にかからないが,通信やエレクトロニクス方面では,-10 log<sub>10</sub>[*I*(*L*)/*I*(0)]/*L* で定義される伝搬 損失(単位は dB/cm が通常用いられる)が使用されている。光パワーについても,0 dBm = 1 mW で定義される log ス ケールの単位が用いられる。

境界面(z=0)での電場と磁場の接線成分の連続条件は

$$E^{i} + E^{r} = E^{t} \tag{3.38a}$$

$$E^{i} - E^{r} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{r}}E^{t} \tag{3.38b}$$

となる。これより, 振幅反射率は

$$r = |r|e^{i\phi_r} = \frac{E^r}{E^i} = \frac{1 - \sqrt{\tilde{\epsilon}_r}}{1 + \sqrt{\tilde{\epsilon}_r}} = \frac{1 - n - i\kappa}{1 + n + i\kappa}$$
(3.39)

と求められる。実験で直接測定できる光強度の反射率Rは

$$R = \frac{I_r}{I_i} = rr^* = \left|\frac{1 - \sqrt{\tilde{\epsilon}_r}}{1 + \sqrt{\tilde{\epsilon}_r}}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$
(3.40)

で与えられる。波長,あるいは光子エネルギーの関数として得られた反射率の曲線を反射スペクトル とよぶ。

一例として GaAs 単結晶の光学スペクトル(複素屈折率,複素誘電率,吸収・反射スペクトル)を 図7に示す。

## 3.3 光物性の古典論

ここから光物性の本題である「光と物質の相互作用」について考えていく。物質と光をともに古典 的に扱う古典論的取扱い,物質は量子論的に扱うものの光は古典的な電磁波とみなす半古典論的取扱 い,物質も光も量子論的に議論する量子論的取扱いがある。古典論による取扱いは見通しがよく,量 子論的な取扱いと定性的に一致する結果を導くことが可能な場合もある。

## 3.3.1 双極子分散(ローレンツモデル)

古典論の立場では、物質をいろいろな固有振動数を持つ電気双極子の集まりとみなすローレンツ (Lorentz) モデルがよい出発点となる。外部電場  $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ のもとでの運動方程式は

$$m\frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2} + m\Gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} + m\omega_0^2 \boldsymbol{r} = e\boldsymbol{E}_0 \exp(-\mathrm{i}\omega t)$$
(3.41)

であり、このような振動子が体積 V 中に N 個ある場合の分極は、第 2.3 節で見たように



 $\tilde{\epsilon}_r = 1 + \frac{Ne^2/m\epsilon_0 V}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$ (3.42)

図7 GaAs の光学スペクトル



図 8 ローレンツモデルによる分散。 $\hbar\omega_1 = 4 \text{ eV}, \epsilon_u = 1, \epsilon_l = 4 \text{ ov}$ 場合について計算した。左は  $\hbar\Gamma_1 = 0$ の場合,右は  $\hbar\Gamma_1 = 0.5 \text{ eV}$ の場合。

で与えられる。多数の異なる固有振動数の振動子が体積 V 中に全部で N 個共存し、そのうち固有振動数  $\omega_i$  のものの割合が  $f_i$  であるとすると

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{(Ne^2/m\epsilon_0 V)f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega}$$
(3.43)

となる。ここで  $f_j$  は量子力学的に定義された振動子強度 (oscillator strength) に対応し,  $\sum_j f_j = 1$  を満たす。

固有振動数 ω1 の一つの振動子に着目し、他の固有振動数は ω1 から十分に離れているとすると、

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_l - \epsilon_u)\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\Gamma_1\omega}$$
(3.44)

と書ける。ここで,  $\epsilon_u \geq \epsilon_l$  はそれぞれ比誘電率の上限 ( $\omega \to \infty$ ) と下限 ( $\omega \to 0$ ) での値である。  $\hbar\omega_1 = 4 \text{ eV}, \epsilon_u = 1, \epsilon_l = 4, \hbar\Gamma_1 = 1 \text{ eV}$  あるいは  $\hbar\Gamma_1 = 0 \text{ としたときの} \epsilon_1, \epsilon_2, n, \kappa, R, \alpha$  のス ペクトルを図 8 に示す。このように屈折率が振動数に依存する現象を分散 (dispersion) といい,  $dn/d\omega > 0$  ( $dn/d\lambda < 0$ ) の場合を正常分散 (normal dispersion),  $dn/d\omega < 0$ ( $dn/d\lambda > 0$ ) の場合を異 常分散 (anomalous dispersion) という。ローレンツモデルではほぼ  $\omega_1 < \omega < \omega_L$  ( $\omega_L$  については後 述) が異常分散領域となる。 ローレンツモデルでは吸収スペクトルのピークはほぼ振動子の固有振動数  $\omega_1$  の位置にある。また、 $\Gamma \rightarrow 0$ とすると  $\omega_1 < \omega < \omega_L$  の領域で全反射 (R = 1) が起こる。通常は  $\Gamma \neq 0$  でも  $\Gamma$  は十分に小さいので、 $\omega_1 < \omega < \omega_L$  のエネルギー領域で高い反射率を示すことになる。すなわち、ローレンツモデルでは共鳴吸収帯のわずかに高エネルギー側で極めて高い反射率が得られることになる。

ところで、 $\epsilon_1 = 0$ となる二つの振動数のうち高いほうを $\omega_L$ とすると、式 (3.44)から

$$\frac{\epsilon_l}{\epsilon_u} = \frac{\omega_L^2}{\omega_1^2} \left( 1 + \frac{\Gamma_1^2}{\omega_L^2 - \omega_1^2} \right)$$
(3.45)

が得られるが,  $\Gamma_1^2 \ll (\omega_L^2 - \omega_1^2)$ であれば, これは

$$\frac{\epsilon_l}{\epsilon_u} = \frac{\omega_L^2}{\omega_1^2} \tag{3.46}$$

と近似できる。これは**ライダン-ザックス-テラー (Lydanne-Sachs-Teller, LST)**の関係式とよばれる。 これを使うと, Γ<sub>1</sub>を無視して式 (3.44) は

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_u \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_1^2 - \omega^2} \tag{3.47}$$

と書ける。

ローレンツモデルは誘電体中のフォノン (phonon) や励起子 (exciton) の振舞いをよく説明できる ことが知られている。ħω<sub>1</sub> は(これまで暗黙のうちに仮定してきた通り)横波(横型光学 (TO) フォ ノンや横波励起子)の共鳴エネルギーである。これに対して,縦波(縦型光学 (LO) フォノンや縦波 励起子)の共鳴エネルギーは, ħω<sub>L</sub> であることが示される。

## 3.3.2 自由キャリアによる分散(ドルーデモデル)

金属や半導体中の自由キャリア(電子や正孔)の場合には復元力が働かないので式 (2.40) の運動方 程式で  $\omega_0 = 0$  としてよい。このようなモデルをドルーデ (**Drude**) モデルという。式 (2.43) で  $\omega_0 = 0$ とし,  $\tau = \Gamma^{-1}$  で定義される緩和時間(平均自由時間)を用いると

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 - \frac{(Ne^2/m^*\epsilon_0 V)}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}$$
$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}$$
(3.48)

が得られる。ここで、 $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m^*\epsilon_0 V}$ はプラズマ振動数 (plasma frequency) と呼ばれる。 $\hbar\omega_p = 5 \text{ eV}, \hbar/\tau = 0.1 \text{ eV}$  あるいは  $\hbar/\tau = 0$  としたときの  $\epsilon_1, \epsilon_2, n, \kappa, R, \alpha$  のスペクトルを図 9 に示す。一般 に  $\omega_p \tau \gg 1$  が成立するので、 $\omega \gg 1/\tau$ では

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{3.49}$$

と書ける。 $\omega < \omega_p$  では  $\sqrt{\epsilon_r}$  が純虚数に近くなってほぼ全反射となる<sup>\*20</sup>が,  $\omega > \omega_p$  では透明となる。 また,  $\omega = \omega_p$  では  $n \simeq 0$  となり, 媒質中の波長が無限大となる。すなわち, この振動数の入射光の 下では自由キャリアが位相を揃えてプラズマ振動数で振動することになる。

<sup>\*20</sup> これが金属光沢の原因である!



図9 ドルーデモデルによる分散。左は $\hbar\omega_p = 5 \text{ eV}, \hbar/\tau = 0$ ,右は $\hbar\omega_p = 5 \text{ eV}, \hbar/\tau = 0.1 \text{ eV}$ の場合。

## 3.4 光物性の半古典論

原子や分子,固体などのマテリアルと光の相互作用を本格的に論じるには,やはり物質を量子力学 で扱う半古典論的取り扱いが必要になる。光も量子力学で取り扱う量子論的取扱いが最も厳密だが, その結論のほとんどは半古典論でも導き出すことが可能である。

## 3.4.1 フェルミの黄金律

定常状態にある系のハミルトニアンを  $H_0$  とし,その固有関数と固有値をそれぞれ  $\phi_n, E_n$  とすると シュレディンガー方程式は

$$H_0\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \tag{3.50}$$

で表される。ここに外部から時間に依存した摂動 H'(t) が加わると,系の波動関数  $\Phi$  は時間に依存したシュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) = (H_0 + H'(t))\Phi(\mathbf{r}, t)$$
(3.51)

にしたがって変化する。

$$\Phi(\mathbf{r},t) = \sum_{m} a_{m}(t)\phi_{m}(\mathbf{r})e^{-iE_{m}t/\hbar}$$
(3.52)

と展開して式(3.51)に代入すると次式が得られる。

$$\frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \sum_m a_m(t) H'_{nm} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nm}t}$$
(3.53)

ここで,  $H'_{nm} = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) H' \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle n | H' | m \rangle$  は摂動の行列要素,  $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$  は振動数単位で 表した準位 n, m 間のエネルギー差である。最初に系はエネルギー  $E_0$  の状態にあったとし, t = 0 から摂動が加わったとすると

$$\frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} H'_{n0} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{n0}t}$$
(3.54)

となる。 摂動 H' が

$$H'(\mathbf{r},t) = H'_0(\mathbf{r})\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right)$$
(3.55)

と周期的に変化する場合には

$$a_n(t) = \frac{\langle n|H'_0|0\rangle}{\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{n0} + \omega)t}}{\omega_{n0} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{n0} - \omega)t}}{\omega_{n0} - \omega} \right]$$
(3.56)

となる。 $a_n$  は  $\omega_n = \omega_0 \pm \omega$  の時にのみ大きくなる。第1項が光放出に,第2項が光吸収に対応している。光吸収について考えて第2項のみ残すと,時刻 *t* での励起状態  $|n\rangle$  の存在確率は

$$|a_n(t)|^2 = \frac{4 \left| \langle n|H'_0|0\rangle \right|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{n0} - \omega}{2} t}{(\omega_{n0} - \omega)^2}$$
(3.57)

で与えられる。遷移が起こったといえるくらい十分に長い時間 t では

$$|a_n(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} t \left| \langle n|H'_0|0\rangle \right|^2 \delta(\omega_{n0} - \omega)$$
(3.58)

となる(ここで  $\frac{1}{\pi} \lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2(xt/2)}{x^2t/2} = \delta(x)$ の関係を用いた)。したがって、単位時間あたりの遷移確率  $W_{n0}$ は

$$W_{n0} = \frac{d|a_n(t)|^2}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n|H'_0|0\rangle \right|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega)$$
(3.59)

で与えられる。この関係をフェルミの黄金律 (Fermi's golden rule) とよぶ。

### 3.4.2 相互作用ハミルトニアン

いま考えている系の典型的な大きさ(例えば原子の直径)が光の波長に比べて十分に小さいとする と、各電子の感じる電磁場を核の位置での電磁場に等しいと近似することができる。その場合の光と 物質の相互作用のハミルトニアンは

$$H' = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} - \frac{1}{2} \mathbf{Q} \nabla \cdot \mathbf{E} + \dots$$
(3.60)

で与えられる。ここで、 $p = \int r' \rho(r') dr'$  は電気双極子モーメント、 $m = \frac{1}{2} \int r \times i(r') dr$  は磁気双極子 モーメント、 $\mathbf{Q}(\mathbf{Q}_{ij} = \int \left[r'_i r'_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} r'^2\right] \rho(r') dr')$  は電気四重極子テンソルである。

一般に,右辺の第2項と第3項は第1項と比較してはるかに小さいので,これらを無視する近似が 通常用いられる。これを電気双極子近似 (electric-dipole approximation) とよぶ。

#### 3.4.3 半古典論による誘電率

電気双極子近似のもとでは, x方向に振動する単色光電場  $E(t) = E_x \cos \omega t$  と電子系との相互作用 ハミルトニアンは

$$H' = -(-e\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(t) = \frac{exE_x}{2} \left( e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \right)$$
(3.61)

なので,式(3.59)より,

$$W_{n0} = \frac{\pi E_x^2}{2\hbar} \left| \mu_{n0}^x \right|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega)$$
(3.62)

となる。ここで、 $\mu_{n0}^{x} = \langle n | -ex | 0 \rangle$ を遷移の双極子モーメント (transision dipole moment) とよぶ。位置 x はパリティ奇の演算子なので、原子のように反転対称性があって波動関数のパリティが奇か偶のものに限られる系ではパリティの異なる準位間でしか遷移が起こらないことになる。遷移双極子モーメントがゼロでない遷移を(電気)双極子許容遷移 (dipole-allowed transition)、ゼロとなる遷移を (電気) 双極子禁制遷移 (dipole-forbidden transition) という。式 (3.60) の第2項、第3項に起因する磁気双極子遷移、電気四重極子遷移は電気双極子遷移よりもはるかに小さい。

ここではまず反転対称性のある2準位原子(基底準位を0,励起準位を1とする)からなる媒質の 誘電率を導出してみよう。式 (3.56) より

$$a_{1}(t) = -\frac{\mu_{10}^{x} E_{x}}{2\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{10} + \omega)t}}{\omega_{10} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{10} - \omega)t}}{\omega_{10} - \omega} \right]$$
(3.63)

である。このような系が体積 V 中に N 個あるとすると,分極  $P = (N/V)\mu$  の x 成分は

$$P_{x}(t) = \frac{N}{V} \langle \Phi | -ex | \Phi \rangle = \frac{N |\mu_{10}^{x}|^{2}}{\hbar V} \frac{2\omega_{10}}{\omega_{10}^{2} - \omega^{2}} E_{x} \cos \omega t$$
(3.64)

で与えられる。ただし,遷移がさほど強くなく  $a_0(t) = 1$  であると仮定し,また, $\omega$ の振動数で振動 する項以外は落とした。 $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_r \epsilon_0 E$ の関係から

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N|\mu_{10}^x|^2}{\epsilon_0 \hbar V} \frac{2\omega_{10}}{\omega_{10}^2 - \omega^2}$$
(3.65)

が得られる。これを多準位系(励起状態 j, 基底状態 0)に拡張すると

$$\epsilon_r = 1 + \frac{2N}{3\epsilon_0 \hbar V} \sum_j \frac{\omega_{j0} |\boldsymbol{\mu}_{j0}|^2}{\omega_{j0}^2 - \omega^2}$$
(3.66)

となる。ここで,系が等方的であるとして  $|\mu^x|^2$ を  $|\mu|^2/3$  で置き換えた。次の式で定義される振動子 強度 (oscillator strength)

$$f_j = \frac{2m\omega_{j0}}{3\hbar} |\boldsymbol{r}_{j0}|^2 \tag{3.67}$$

を用いると式 (3.66) は

$$\epsilon_r = \epsilon_1 = 1 + \sum_j \frac{(Ne^2/m\epsilon_0 V)f_j}{\omega_{j0}^2 - \omega^2}$$
(3.68)

と書くことができる。これは古典論(ローレンツモデル)から得られた式 (3.43) において Γ<sub>j</sub> = 0 と 置いたものと正確に一致する。また,誘電率の虚部は式 (3.68) をクラマース-クローニッヒ変換(KK 変換)\*<sup>21</sup>することによって次のように得られる。

$$\epsilon_2 = \sum_j \frac{Ne^2}{m\epsilon_0 V} \frac{\pi}{2\omega} f_j [\delta(\omega - \omega_{j0}) + \delta(\omega + \omega_{j0})]$$
(3.69)

\*21 複素誘電率の実部と虚部の間に成り立つ以下の積分関係式をクラマース-クローニッヒ関係という。

$$\epsilon_{1}(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_{2}(\omega')}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'$$
$$\epsilon_{2}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{0}^{\infty} \frac{\omega \epsilon_{1}(\omega')}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'$$

これを用いて一方の誘電関数から他方を求める手法を KK 変換という。

#### 3.4.4 寿命とスペクトル幅

自然放出のために励起状態は自ずから緩和していき,その分布は減衰する。励起状態 n が有限の寿命を持ち,その分布が時定数  $\tau_n$  で緩和していくとしよう。この効果は,式 (3.53) に次のように緩和の項を付け足すことで取り入れることができる。

$$\frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \sum_m a_m(t) H'_{nm} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{nm}t} - \frac{\Gamma_n}{2} a_n(t)$$
(3.70)

ここで $\Gamma = 1/\tau_n$ である。この式から出発して、3.4.3 節と同じ過程を経て誘電率の表式

$$\tilde{\epsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{(Ne^2/m\epsilon_0 V)f_j}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 + (\Gamma_j/2)^2 - i\Gamma_j\omega}$$
(3.71)

が得られる。これは、 $\omega_{j0}^2 + (\Gamma_j/2)^2 \ge \omega_{j0}^2 \ge \mathbb{Z}$ き換えることで、古典論による式 (3.43) と完全に一致 する。また、この誘電関数はほぼ  $\Delta E = \hbar \Gamma$ のエネルギー幅を持つが、寿命による時間幅  $\Delta t = 1/\Gamma \ge$ の間に不確定性関係  $\Delta E \cdot \Delta t = \hbar$  が成り立っている。不確定性原理によれば、有限の寿命によってエ ネルギー測定の精度が制限を受け、準位 n のエネルギーは  $\Delta E$  だけの幅を持ってしまう。これによっ てスペクトルが広がることになる。

## 3.5 物質の光スペクトル

#### 3.5.1 原子の光スペクトル

■1 電子(水素様)原子の軌道関数と量子数 質量 *M*,電荷 *Ze*(*Z* は正の整数)の原子核と,質量  $m_e$ ,電荷 -e の 1 個の電子からなる原子を考えよう(*Z* = 1 ならば水素原子,*Z* = 2 ならば He<sup>+</sup> イオ ン,*Z* = 3 ならば Li<sup>2+</sup> イオンである)。通常,*M* ≫  $m_e$  なので,静止した原子核のまわりを電子が運 動していると考えてよく,電子の波動関数  $\psi$  は電子の原子核に対する相対座標  $r = r_e - r_n$  ( $r_e$  は電子 の座標, $r_n$  は核の座標)だけの関数となり, $\psi(r)$  に対するシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$
(3.72)

となる。極座標  $(r, \theta, \varphi)$  を用いると,

$$\nabla^{2} = \frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}}$$
$$= \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin \theta} \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^{2}}{\partial \varphi^{2}} \right]$$
(3.73)

と書ける。そこで,

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{3.74}$$

と変数分離できて,

$$\frac{1}{\sin\theta} \left[ \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y(\theta,\varphi) + \eta Y(\theta,\varphi) = 0$$
(3.75a)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{\eta}{r^2}\right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right]R(r) = ER(r)$$
(3.75b)

となる。式 (3.75a) が意味のある解を持つためには変数分離パラメータηは

$$\eta = l(l+1)$$
  $(l = 0, 1, 2, ...)$  (3.76)

の値でなければならず、それに対応する解 $Y(\theta, \varphi)$ は球面調和関数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \ddot{\mathbf{i}}|m| + m\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\varphi} \quad (m=-l,-l+1,\ldots,l-1,l)$$
(3.77)

となる。ここで、 $P_l^{[m]}(x)$  はルジャンドルの陪関数で、ルジャンドルの多項式  $P_l(x) = \frac{1}{2^{l}l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$ を用いて  $P_l^{[m]}(x) = (1 - x^2)^{[m]/2} \frac{d^{[m]}}{dx^{[m]}} P_l(x)$ と定義される。球面調和関数は空間反転  $\mathbf{r} \to -\mathbf{r} (\theta \to \pi - \theta, \varphi \to \varphi + \pi)$ に対して

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$
(3.78)

と変換される。すなわち,*l*が偶数ならばパリティが偶(正)であり,*l*が奇数ならばパリティが奇(負)となる。一方,式(3.75b)に対する解*R*(*r*)は

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_B}\right)^3} \left(\frac{2Zr}{na_B}\right)^l e^{-Zr/na_B} L_{n+1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_B}\right) \quad (n=1,2,\ldots, \quad 0 \le l < n)$$
(3.79)

となる。ここで,  $L_p^q(x)$ は,  $L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p}(x^p e^{-x})$ に対して  $L_p^q(x) = \frac{d^q}{dx^q}L_p(x)$ で定義されるラゲール陪 多項式である ( $L_{n+1}^{2l+1}(x)$ は x に関する (n-l-1)次の多項式である)。また,

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.05292 \text{ nm}$$
(3.80)

は水素原子の最低エネルギー (1s) 軌道の半径で,ボーア半径 (Bohr radius) と呼ばれる。式 (3.79) の 固有関数に対する固有値(エネルギー)は

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 n^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 (4\pi\epsilon_0) a_B} = -\frac{Z^2}{n^2} R_{\rm H}$$
(3.81)

で与えられる。ここで,

$$R_{\rm H} = \frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)a_B} = 13.61 \text{ eV}$$
 (3.82)

は水素原子の最低エネルギー状態の持つエネルギー(すなわちイオン化エネルギー)でリュードベリ 定数 (**Rydberg constant**) とよばれる。

さて、古典力学では角運動量は位置ベクトルrと運動量pのベクトル積 $r \times p$ で与えられる。量子 力学では $p \to \frac{\hbar}{2} \nabla$ と置き換えればよいので、

$$\hbar l_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
(3.83a)

$$\hbar l_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
(3.83b)

$$\hbar l_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$
(3.83c)

で与えられる ħl が角運動量演算子となる。これより,

$$\boldsymbol{l}^{2} = l_{x}^{2} + l_{y}^{2} + l_{z}^{2} = -\frac{1}{\sin\theta} \left[ \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^{2}}{\partial\varphi^{2}} \right]$$
(3.84)

なので,式(3.75a)より,

$$(\hbar l)^2 R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$
(3.85)

となることがわかる。すなわち,軌道角運動量の大きさは $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ となる。また,式(3.77)からただちにわかるように

$$\hbar l_z R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$
(3.86)

であるので,軌道角運動量のz成分の大きさはħmとなる。

以上をまとめると、1 電子原子の固有関数は

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.87}$$

■1 電子原子の光学遷移 双極子許容遷移の遷移確率は遷移の双極子モーメント  $\langle f | -er | i \rangle$  の 2 乗に 比例するので,遷移の起こる条件はこの行列要素がどのような時に 0 でないかを調べればよい。スピン軌道相互作用が無視できるとして 1 電子原子の量子状態  $(n,l,m) \rightarrow (n',l',m')$  の遷移を考えよう。  $(x, y, z) = (r \sin \theta \cos \varphi, r \sin \theta \sin \varphi, r \cos \theta)$ を用いて計算すると,以下の行列要素以外はすべて 0 とな ることがわかる。

$$\langle n', l+1, m | z | n, l, m \rangle \tag{3.88a}$$

$$\langle n', l-1, m | z | n, l, m \rangle$$
 (3.88b)

$$\langle n', l+1, m+1 | x+iy | n, l, m \rangle$$
 (3.88c)

$$\langle n', l-1, m+1 | x+iy | n, l, m \rangle$$
(3.88d)

- $\langle n', l+1, m-1 | x-iy | n, l, m \rangle$ (3.88e)
- $\langle n', l-1, m-1 | x-iy | n, l, m \rangle$ (3.88f)

すなわち,1電子原子での遷移は

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \tag{3.89a}$$

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \tag{3.89b}$$

のもののみが(電気双極子近似のもとで)許されることがわかる。このように,遷移の可否の規則を 選択則 (selection rule) という。

<sup>\*&</sup>lt;sup>22</sup> 一つの*l*に対して 2*l*+1の*m* があり  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ となるから、一つのエネルギー準位は  $n^2$  重 (スピンを考慮に入れれば  $2n^2$  重) に縮退している。

3.5.2 分子の光スペクトル

■分子の電子スペクトル ここでは、分子、特に有機分子の光スペクトルについて考える。分子にな ると、原子核が複数あるために、原子に比べて状況は格段に複雑になる。電子の運動に加えて、核ど うしの相対距離の時間的変化、すなわち振動や、分子全体の回転運動などが問題となる。しかし、こ れらはある程度分離して考えることができる。そこで、ここではまず、振動や回転と全く独立な現象 として電子準位を考えよう。電子準位間の遷移による電子スペクトルは通常、可視域から紫外領域に 現れる。

分子の場合も,多電子原子で考えたのと同じ方法で1電子近似を持ち込むことができる。そこから 求められる電子の軌道は分子全体に広がっているはずで,これを分子軌道 (molecular orbital) とい う。この分子軌道にエネルギーの低い方から順次電子を詰めていけば全電子の波動関数をつくるこ とができる。分子軌道を原子軌道の線形結合で表す近似がよく用いられるが,これを LCAO (linear combination of atomic orbital) 法とよぶ。

まず最初に原子 A と B からなる 2 原子分子を考えよう。分子軌道は規格化された原子軌道関数  $\phi_A, \phi_B$ の線形結合

$$\psi = a\phi_A + b\phi_B \tag{3.90}$$

で近似する。1電子ハミルトニアンをHとすると、この分子軌道のエネルギーは

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{a^2 H_{AA} + 2ab H_{AB} + b^2 H_{BB}}{a^2 + 2ab S_{AB} + b^2}$$
(3.91)

で与えられる。ここで,  $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ で,  $H_{AB}$  は通常, 共鳴積分 (resonance integral) とよばれる。 また,  $S_{AB} = \langle \phi_A | \phi_B \rangle$  は重なり積分 (overlap integral) とよばれる。(*a*, *b*,  $H_{ij}$ , *S* はすべて実数とする。)式 (3.91) の期待値を最少にする *a*, *b* を求めればよいので,  $\frac{\partial E}{\partial a} = 0$ ,  $\frac{\partial E}{\partial b} = 0$  の条件から,

$$(H_{AA} - E)a + (H_{AB} - ES)b = 0 (3.92a)$$

$$(H_{AB} - ES)a + (H_{BB} - E)b = 0 (3.92b)$$

が得られる。これが有意の解を持つためには

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$
(3.93)

の永年方程式が満たされなければならない。等核 2 原子分子 ( $H_{AA} = H_{BB}$ ) ではこの永年方程式はす ぐに解けて,

$$E_{g,u} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \tag{3.94}$$

となる。通常,  $E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} < E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S}$ である。式 (3.92a), (3.92b) から a, bを決定すると,

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} (\phi_A \pm \phi_B)$$
(3.95)

となる。 $\psi_g$  は結合軌道 (bonding orbital),  $\psi_u$  は反結合軌道 (anti-bonding orbital) とよばれる。異核 2 原子分子でも *S* = 0 と近似すれば簡単に永年方程式の解が求まり,

$$E = \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{AA} - H_{BB}}{2}\right)^2 + H_{AB}^2}$$
(3.96)

となる。この場合にも,結合軌道のエネルギーは原子軌道のエネルギー( $\simeq \min(H_{AA}, H_{BB})$ )よりも低くなり,分子を形成することによって安定化していることがわかる。

有機化合物,すなわち炭素化合物では C 原子の電子配置が重要な役割を果たす。C 原子の基底状 態は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ <sup>3</sup>*P* の電子配置で,これは 2 価のはずであるが,通常は 2s 軌道の電子をひとつ 2p 軌道に上げた  $(1s)^2(2s)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$ <sup>5</sup>*S* の電子配置になって化合物を形成している。この 1 電 子励起のエネルギーが結合による安定化エネルギーによって補償されればよいのである。C 原子の 2s 軌道と 2p 軌道は混成軌道 (hybridized orbital) をつくることが知られている。メタン CH<sub>4</sub> では,  $(2s)(2p)^3$  が混成軌道をつくって正四面体状の 4 つの結合をつくる  $(sp^3 混成)$ 。エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> では  $(2s)(2p)^2$  が混成軌道をつくって正四面体状の 3 つの結合をつくる  $(sp^3 混成)$ ,残りの (2p) 軌道は分子面 に垂直に伸びる軌道を形成する。アセチレン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> では (2s)(2p) が混成軌道をつくって直線状の 2 つ の結合をつくり (sp 混成),残りの 2 つの (2p) 軌道はその結合に垂直に伸びる (互いに垂直な) 2 本 の軌道を形成する。結合軸方向に伸びる混成軌道を σ 軌道とよび,それによる結合を σ 結合という。 これに対して,混成に参加していない結合軸に垂直方向にのびた軌道を π 軌道とよび,それによる結 合を π 結合という\*<sup>23</sup>。対称性の高い分子では σ 軌道と π 軌道はその対称性から互いに混じらないの で,2種の軌道を分離して考えることができる。π 結合は σ 結合に比べて結合力が弱いので,σ 結合 によって形成された骨格によって決まるポテンシャル中を π 電子が運動するとしてその分子軌道を考 えればよい (π 電子近似)。

**π**電子近似では, *n* 個の **π**電子原子軌道 χ<sub>i</sub> (*i* = 1,...,*n*) から分子軌道

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \chi_i \tag{3.97}$$

を作り上げる。2原子分子の場合との類推からすぐにわかるように, c<sub>i</sub>を求めるには

$$\sum_{j=1}^{n} (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$
(3.98)

を解けばよい。以下ではベンゼン C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> についてヒュッケル (Hückel) 近似を用いて式 (3.98) の解を 求めよう。ヒュッケル近似では,  $H_{ii}$  はすべての C 原子で同じとして  $\alpha$  (クーロン積分とよばれる) とおき,  $H_{ij}$  は $\chi_i$  と $\chi_j$  の属する原子が互いに結合している(隣り合っている)場合には $\beta$  (共鳴積 分)とするがそれ以外では 0 とする。さらに,重なり積分については  $S_{ij} = \delta_{ij}$  としてしまう。この 近似を用いると式 (3.98) は

$$(\alpha - E)c_i + \sum_{j(i \leftrightarrow j)} \beta c_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$
(3.99)

となる。 $\sum_{j(i\leftrightarrow j)}$ は、 $\chi_i$ の属する原子と結合している原子に属する軌道についてのみ和をとることを 表す。ベンゼンに関しては

$$(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_6 = 0 \tag{3.100a}$$

$$\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \tag{3.100b}$$

$$\beta c_2 + (\alpha - E)c_3 + \beta c_4 = 0 \tag{3.100c}$$

$$\beta c_3 + (\alpha - E)c_4 + \beta c_5 = 0 \tag{3.100d}$$

$$\beta c_4 + (\alpha - E)c_5 + \beta c_6 = 0 \tag{3.100e}$$

$$\beta c_1 + \beta c_5 + (\alpha - E)c_6 = 0 \tag{3.100f}$$

 $<sup>^{*23}</sup>$ 実は、この分類は角運動量を指標にしており、 $\sigma$ はsに、 $\pi$ はpに対応している。



図10 ベンゼンの電子配置と分子軌道関数

となるが, これに対する永年方程式は

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \left[ (\alpha - E)^2 - \beta^2 \right]^2 \left[ (\alpha - E)^2 - 4\beta^2 \right] = 0 \quad (3.101)$$

である。したがって, エネルギー固有値は

$$E = \begin{cases} \alpha - 2\beta & (b_{1g}) \\ \alpha - \beta & (e_{2u}) & (\pm \mathbb{R}) \\ \alpha + \beta & (e_{1g}) & (\pm \mathbb{R}) \\ \alpha + 2\beta & (a_{2u}) \end{cases}$$
(3.102)

であり、それに対応する固有関数、すなわち分子軌道はエネルギーの高いほうから

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6 \right) \tag{b_{1g}} \tag{3.103a}$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( 2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6 \right) \tag{2.103b}$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} \left( -\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 + \chi_6 \right) \tag{2.103c}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \left( \chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6 \right) \tag{2.103d}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} \left( 2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6 \right)$$
 (e<sub>1g</sub>) (3.103e)

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6 \right) \tag{3.103f}$$

となる。この準位と分子軌道関数の概形を図 10 に示す。基底状態は  $(a_{2u}^2 e_{1g}^4)^{1}A_{1g}$  状態で,1 電子励 起状態の  $(a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}^1)$  の電子配置には  ${}^{1}E_{1u}$ ,  ${}^{1}B_{1u}$ ,  ${}^{3}E_{1u}$ ,  ${}^{3}B_{1u}$ ,  ${}^{3}B_{2u}$  などの状態ができる。最低エネ ルギーの許容遷移は  ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}E_{1u}$  の遷移で,波長 180 nm (7 eV) 付近に強い吸収(E バンド)とし て現れる (これを  $\pi$ - $\pi$ \* 遷移という)。ベンゼンにはこのほかに 200 nm 付近(K バンド)と 260 nm 付近(B バンド)に弱い(といってもかなり強いが)吸収が見られる。これらは、振動との結合やス ピン軌道相互作用によってわずかに許容になった  ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{1}B_{2u}$  や  ${}^{1}A_{1g} \rightarrow {}^{3}B_{1u}$ の遷移であるといわれ ている。 ベンゼンと同じように 2 重結合と 1 重結合が交互に繰り返される共役結合 (conjugated bond) を 持つ分子 (交互炭化水素)は可視域付近に π-π\* 遷移による強い吸収を持つ (そのため着色して見え る)。色素 (dye) とよばれる分子群は典型的な共役系分子である。これらの分子の吸収帯は共役長が 長くなるとともに低エネルギー側 (長波長側)に移動\*<sup>24</sup>し,同時に吸収係数が大きくなる\*<sup>25</sup>。また, 置換基を付与することによって吸収スペクトルには様々な変化が生じる。有機化学の分野では,この ことを利用して,試料溶液の可視・紫外域の吸収分光\*<sup>26</sup>によって化合物の同定などが行われている。

■分子の振動スペクトル 分子の場合には原子には現れなかった原子核の運動という新たな自由度を 考慮しなければならない。特に,原子間結合の距離や角度の振動(内部振動)は赤外域のエネルギー を持つので分光学上重要である。

まず,最も単純な2原子分子(一方の原子の質量を $M_A$ ,他方の質量を $M_B$ とする)を考えよう。 原子間結合のポテンシャル V は原子間距離の関数で,平衡点 $X_0$ の近傍では

$$V(X) = V(X_0) + \frac{1}{2}kX^2$$
(3.104)

としてよかろう。ここで, X は原子間距離の平衡距離からのずれを表す。これに対するシュレーディンガー方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{2}kX^2\right)\phi(X) = E\phi(X)$$
(3.105)

となる。ここで,  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  は換算質量 (reduced mass) で, 定数  $V(X_0)$  は全体のエネル ギーを上下させるだけなので落とした。よく知られているように, このシュレーディンガー方程式の 固有関数は

$$\phi_{\nu}(X) = \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{2^{\nu/2}\sqrt{\nu!}} \exp\left(-\frac{\mu\omega}{2\hbar}X^2\right) H_{\nu}\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}X\right)$$
(3.106)



図 11 調和振動子のエネルギー準位。波動関数  $\psi_v(x)$  (左)と確率密度  $|\psi_v(x)|^2$ )(右)をしめした。

<sup>\*&</sup>lt;sup>24</sup> これを深色移動という。これに対して高エネルギー側(短波長側)に移動することを浅色移動という。

<sup>\*&</sup>lt;sup>25</sup> これを濃色化という。吸収係数が小さくなることを淡色化という。

<sup>\*&</sup>lt;sup>26</sup> 有機化学の分野では、このスペクトルを(なぜか)UV スペクトルという。



図12 XY<sub>2</sub>型分子の基準振動。(a) 直線状分子,(b) 非直線分子。

となる。ここで、 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ はこの調和振動子の古典力学における固有角振動数、 $H_v(x)$ はエルミート多項式

$$H_{v}(x) = (-1)^{v} \exp(x^{2}) \frac{d^{v}}{dx^{v}} \exp(-x^{2}) \quad (v = 0, 1, 2, ...)$$
(3.107)

である\*27。これに対応するエネルギー固有値は

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\tag{3.108}$$

で与えられる(調和振動子のエネルギー準位は等間隔に並ぶことになる)。すなわち,2原子分子の 核の振動は量子化されて離散的なエネルギーを持ち,その状態(振動準位 (vibrational level))は振 動量子数 v で特徴づけられる。また,

$$\left\langle \phi_{v'} | X | \phi_{v} \right\rangle \begin{cases} \neq 0 & v' = v \pm 1 \\ = 0 & v' \neq v \pm 1 \end{cases}$$
(3.109)

なので, 双極子遷移は振動量子1個の吸収・放出のみに対して許容となる。

2 原子分子の場合は、上で見たように、原子間距離の伸縮運動に対応した1種類の振動しか存在し ないが、多原子分子では各原子核が振動することによって分子は複雑な運動をすることになる。この 分子内の核の運動は、互いに独立な基準振動 (normal vibration) に分けて考えることができる。それ ぞれの基準振動は互いに異なった固有振動数を持った調和振動子として扱える。N 個の原子からなる 分子では、原子核の座標に対応する 3N 個の自由度から分子全体の並進運動を表す 3 つの自由度と分 子全体の回転を表す 3 つ\*<sup>28</sup>の自由度の除いた 3N – 6 個\*<sup>29</sup>の基準振動が存在する。基準振動の波動関 数の対称性を考慮すると、すべての基準振動が双極子許容とはならないことがわかる。双極子許容な 振動は赤外活性 (IR-active) であるといわれる\*<sup>30</sup>。図 12 に XY<sub>2</sub> 型の 3 原子分子の基準振動を示す。 これらの基準振動の中で、結合長の変化をともなう振動を伸縮振動、結合角の変化をともなう振動を 変角振動とよぶ。

有機分子に特有な各種の結合の基準振動の多くは 500 cm<sup>-1</sup> から 3500 cm<sup>-1</sup> の間に現れ,そのエネ ルギーは結合原子種などによって変化する。そこで,分子の赤外吸収スペクトル\*<sup>31</sup>を測定することに

<sup>\*&</sup>lt;sup>27</sup>  $H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x, H_2(x) = 4x^2 - 2, \dots$  である。

<sup>\*&</sup>lt;sup>28</sup> 直線状分子では2つ

<sup>\*&</sup>lt;sup>29</sup> 直線状分子では 3N – 5 個

<sup>\*&</sup>lt;sup>30</sup> 赤外活性でない振動モードは通常, **ラマン散乱 (Raman scattering)** によって観測可能である。この振動モードを**ラマン** 活性 (Raman-active) であるという。

<sup>\*&</sup>lt;sup>31</sup> 有機化学の分野では通常, IR スペクトルとよばれる

よって、物質の同定が可能となる。特に、600~1500 cm<sup>-1</sup> の領域は物質固有のパターンを示すこと が多く、指紋領域 (finger print region) とよばれる。

### 3.5.3 固体の光スペクトル

**■半導体結晶の電子スペクトル** 結晶中の電子は殻によって構成される周期的なポテンシャル  $V(\mathbf{r})$ 中を運動する。 $V(\mathbf{r})$  は格子ベクトル  $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  ( $n_i$  は整数,  $\mathbf{a}_i$  は基本並進ベクトル) の周期性を持つ。すなわち,  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$  である。1 電子近似(多くの半導体では妥当である) を用いると、電子に対するシュレーディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$
(3.110)

となる。この式の解はブロッホ (Bloch) 関数

$$\psi_k = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tag{3.111}$$

で与えられる (ブロッホの定理)。ここで,  $u_k$  は結晶格子と同じ周期性を持つ関数で,  $u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n) = u_k(\mathbf{r})$ を満たす。ここに現れた  $\mathbf{k}$  に  $\hbar$  をかけた  $\hbar \mathbf{k}$  は結晶運動量とよばれる。式 (3.111) を (3.110) に代入すると

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla + \mathbf{i}\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_k(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u_k(\mathbf{r})$$
(3.112)

が得られる。当然ながら,固有エネルギー *E*(*k*) は結晶運動量の関数となる。この解は(量子力学で はいつもそうであるように)複数の離散的なエネルギーを持つ固有関数の組となる。それぞれの離散 解のエネルギー *E<sub>i</sub>*(*k*) は *k* が変わると連続的に変化\*<sup>32</sup>して,準連続的な分布を持つ一連のエネルギー バンド (energy band) を構成する。おのおののエネルギーバンドの間には準位の存在しないエネル ギー領域があり,電子はこの領域のエネルギーは取り得ない。これを禁制帯 (forbidden band) ある いはエネルギーギャップ (energy gap) とよぶ。半導体では,絶対零度で完全に専有されている価電子 帯 (valence band) とその直上で電子に専有されていない伝導帯 (conduction band) が存在する。価 電子帯の最上部と伝導帯の最下部との間のエネルギー差 *E<sub>g</sub>* をバンドギャップエネルギー (bandgap energy) あるいは単にバンドギャップ (bandgap) といい,これは半導体の最も重要なパラメータのひ とつである。

結晶に角振動数  $\omega$ , 波数ベクトル k の単色平面波  $\frac{1}{2}E_x \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))$  が入射したときの, 価電子 帯から伝導帯への遷移確率はフェルミの黄金律 (3.59) より

$$W_{cv} = \frac{\pi E_x^2}{2\hbar} e^2 \left| \langle \psi_c | x \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \psi_v \rangle \right|^2 \, \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \tag{3.113}$$

となる。 $u_k$ の周期性から,遷移の行列要素の積分は単位胞内の積分の足しあわせに書き直すことができる。すなわち, $\mathbf{r} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}'$ ( $\mathbf{r}'$ は単位胞内の座標)を導入すると,

$$\langle \psi_c | x \exp(\mathbf{i} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) | \psi_v \rangle = \int u_k^{c*} x u_k^v \exp\left[\mathbf{i} (\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\right] \, \mathrm{d}\mathbf{r}$$

$$= \int_{\underset{k}{\cong} \underline{0} \underline{k}} u_k^{c*} x u_k^v \, \mathrm{d}\mathbf{r}' \times \sum_n \exp\left[\mathbf{i} (\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_n\right]$$
(3.114)

<sup>\*&</sup>lt;sup>32</sup> エネルギーと運動量の間の関係を分散関係 (dispersion relation) とよぶ。

となる。これは $\mathbf{k}_v - \mathbf{k}_c + \mathbf{k} = 0$ すなわち

$$\boldsymbol{k}_c - \boldsymbol{k}_v = \boldsymbol{k} \tag{3.115}$$

の時にのみ 0 でなくなる。これは運動量保存則にほかならない。光の波長は単位胞の大きさに比べて はるかに長いので、k は第 1 ブリリュアンゾーンの大きさに比べて無視できるほど小さい。したがっ て式 (3.115) は  $k_c = k_v$  とみなせる。すなわち、電子の遷移はほぼ同じ結晶運動量  $\hbar k$  で垂直に起こ る。これを直接遷移 (direct transition) あるいは垂直遷移 (vertical tansition) という。

実際の吸収係数を求めるには、単に二つのブロッホ状態間の遷移だけでなく、エネルギー保存則と 運動量保存則を満たす状態すべてについて和をとる必要がある。逆格子空間(**k**空間)で単位体積あ たりの状態密度は 2/(2π)<sup>3</sup> であるからこれをかけたうえで許容される **k**のすべての値に対して積分す ればよい。吸収係数は最終的に

$$\alpha = \frac{\omega e^2}{6\epsilon_0 c} |\boldsymbol{r}_{cv}|^2 J_{cv}$$
(3.116)

で与えられる。

$$J_{cv} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 k \,\,\delta(E_{cv} - \hbar\omega)$$
(3.117)

は結合状態密度 (joint density of state) と呼ばれる。ここで  $E_{cv} = E_c - E_v$  である。

まず,最も簡単な例として,価電子帯の上端と伝導帯の下端とがともにk = 0( $\Gamma$ 点)にあり,バ ンドがともに放物線的でかつ球対称(等方的)な場合について考えよう。この場合は

$$E_c(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$
(3.118a)

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$$
(3.118b)

と書ける。ここで, $m_e$ は伝導帯電子の有効質量 (effective mass), $m_h$ は価電子帯正孔の有効質量である。すると,

$$E_{cv} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$
(3.119)

となる。ここで  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  である。したがって,

$$J_{cv} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \delta(E_{cv} - \hbar\omega) 4\pi k^2 dk$$
  
=  $\frac{1}{\pi^2} \int \delta(E_{cv} - \hbar\omega) \frac{2\mu}{\hbar^2} (E_{cv} - E_g) \left(\frac{dE_{cv}}{dk}\right)^{-1} dE_{cv}$   
=  $\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_g}$  (3.120)

となる。第2行から第3行への変形で  $\frac{dE_{cv}}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{\mu} = \hbar \sqrt{\frac{2}{\mu}(E_{cv} - E_g)}$ を用いた。すなわち,直接遷移型 の(3次元)半導体のバンド間遷移の吸収スペクトルはほぼ  $\sqrt{\hbar\omega - E_g}$ に比例する。この吸収スペク トルはバンドギャップエネルギー  $E_g$  から始まるが,吸収スペクトルのこの低エネルギー側の端を吸 収端 (absorption edge) とよぶ。

一方、フォノンの吸収・放出をともなうならば、 $\mathbf{k}_c \neq \mathbf{k}_v$ の状態間での遷移が可能である。この場合には

$$E_c(\mathbf{k}_c) - E_v(\mathbf{k}_v) = \hbar\omega \pm \hbar\omega_v \tag{3.121a}$$

$$\hbar \boldsymbol{k}_c - \hbar \boldsymbol{k}_v = \hbar \boldsymbol{k} \pm \hbar \boldsymbol{k}_p \tag{3.121b}$$



図13 Ge, GaAs, ZnSe のバンド構造

と保存則が満たされる。ここで、 $\omega_p$ 、 $k_p$ はフォノンの角振動数、波数である。このような遷移を間接 遷移 (indirect transition) という。間接遷移に対する吸収スペクトルは

$$\alpha = \frac{A(\hbar\omega + \hbar\omega_p - E_g)^2}{e^{\hbar\omega_p/kT} - 1} + \frac{A(\hbar\omega - \hbar\omega_p - E_g)^2}{1 - e^{-\hbar\omega_p/kT}}$$
(3.122)

となる。

価電子帯の上端と伝導帯の下端とがともに同じ k のところにある場合を直接型のバンドギャップ, 異なる k にある場合を間接型のバンドギャップとよぶ。また,直接型のバンドギャップを持つ半導 体を直接遷移型半導体あるいは直接半導体 (direct semiconductor),間接型のバンドギャップを持つ 半導体を間接遷移型半導体あるいは間接半導体 (indirect semiconductor) という。GaAs, InP, ZnSe などが代表的な直接遷移型半導体, Si, Ge, AlAs などが間接遷移型半導体である。間接半導体である Ge と直接半導体の GaAs, ZnSe のバンド構造を図 13 に示す。

■メゾスコピック半導体の光スペクトル 数 nm から µm 程度のサイズの微細な構造を持つ系をメゾ スコピック系という。特に,電子などを 1 次元方向に閉じ込め 2 次元の運動の自由度を残した系を量 子井戸 (quantum well), 1 次元の運動自由度のみ持つ系を量子細線 (quantum wire), 3 次元閉じ込 めによって実現する系を量子ドット (quantum dot) あるいは量子箱とよぶ。既に見たようにバンド 間遷移の吸収スペクトルはその結合状態密度にほぼ比例するので,これらの低次元系の状態密度につ いて考えよう。

3次元系(バルク):3次元系(バルク)の状態密度は既に示したように

$$J_{cv}^{3D} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\hbar\omega - E_g\right)^{1/2}$$
(3.123)

となる。

2次元系(量子井戸): 無限大障壁  $V = \infty$ によって z方向の  $L_z$ の範囲に閉じ込められた 2 次元系

(量子井戸)を考えよう。z方向の運動はポテンシャル

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \left(|z| \le \frac{L_z}{2}\right) \\ \infty & \left(|z| > \frac{L_z}{2}\right) \end{cases}$$
(3.124)

によって量子化される。シュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} = E\phi(z) \quad \left(|z| \le \frac{L_z}{2}\right)$$
(3.125)

を満たし、 $\phi(\pm L_z/2) = 0$ の境界条件を満足する解は

$$\phi(z) = \sqrt{\frac{2}{L_z}} \sin \frac{n\pi}{L_z} \left( z + \frac{L_z}{2} \right)$$
(3.126)

である。これに対応するエネルギー固有値は

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L_z}\right)^2 \tag{3.127}$$

となる。*x*, *y* 方向には自由運動で 3 次元の場合とまったく変わりはないので,無限障壁量子井戸の固 有エネルギーは結局

$$E_n(\mathbf{k}) = E_g + E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( k_x^2 + k_y^2 \right)$$
  
=  $E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n\pi}{L_z} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( k_x^2 + k_y^2 \right) \quad (n = 1, 2, ...)$  (3.128)

で与えられる。光学遷移に関与する量子状態数の総和は

$$\frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^k \delta(E - \hbar\omega) \, 2\pi k \, \mathrm{d}k = \frac{\mu}{\pi\hbar^2} \int_0^{E_n(k)} \delta(E - \hbar\omega) \, \mathrm{d}E \tag{3.129}$$

となり\*33,各量子準位 (n)を考慮すると、状態密度は

$$J_{cv}^{\rm 2D} = \frac{\mu}{\pi\hbar^2} \sum_{n} \Theta(\hbar\omega - E_g - E_n)$$
(3.130)

となる。 $\Theta(x)$ はx < 0 で 0,  $x \ge 0$  で 1 となるステップ関数である。無限大障壁量子井戸の電子・正 孔の波動関数と状態密度関数を図 14 に示す。量子井戸中の電子遷移の選択則は,

$$n_{\text{electron}} = n_{\text{hole}} \tag{3.131}$$

である。

**1次元系(量子細線):**無限大障壁によって *y*, *z* 方向のそれぞれ *Ly*, *Lz* の範囲に閉じ込められた 1 次 元系(量子細線)での遷移エネルギーは

$$E_n(k_x) = E_g + E_{n_y} + E_{n_z} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2$$
  
=  $E_g + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n_y}{L_y}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n_z}{L_z}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \quad (n_y, n_z = 1, 2, ...)$  (3.132)

\*<sup>33</sup> 電子と正孔がともに量子化されていることに注意。そのために  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  が現れる。



図14 無限大障壁量子井戸の電子・正孔の波動関数(左)と状態密度関数(右)

で与えられる。各量子準位  $(n_u, n_z)$  を考慮すると、この系の状態密度は

$$J_{cv}^{1D} = \frac{\sqrt{2\mu}}{\pi\hbar} \sum_{n_y, n_z} \left(\hbar\omega - E_g - E_{n_y} - E_{n_z}\right)^{-1/2}$$
(3.133)

となる。

**○次元系(量子ドット):***x*, *y*, *z* 各方向に閉じ込められた ○次元系(量子ドット)の状態密度は

$$J_{cv}^{\text{OD}} = 2 \sum_{n_x, n_y, n_z} \delta \left( \hbar \omega - E_g - E_{n_x} - E_{n_y} - E_{n_z} \right)$$
(3.134)

とデルタ関数で表される。

■励起子 光によって価電子帯の電子が伝導帯に励起されると価電子帯に正孔が、伝導帯に電子がで きる。電子と成功が互いにクーロン力によって引きつけあい、束縛状態が生じる場合がある。この束 縛された電子と正孔は一緒になって結晶中を運動し、あたかも中性の粒子のように振る舞う。これを 励起子 (exciton) という。励起子の生成に伴う吸収線はバンドギャップよりも束縛エネルギーの分だ け低い所に現れる。

束縛が比較的弱く,電子・正孔間の距離が格子定数の数倍以上になるものをワニア励起子 (Wannier exciton) とよぶ。これに対して,電子と正孔が強く結びついていてその波動関数の空間的な広がりが 格子定数程度になっているものをフレンケル励起子 (Frenkel exciton) という。

ワニエ励起子のエネルギー準位は、水素原子との類推から

$$E_n(\mathbf{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{R}{n^2} \qquad (n = 1, 2, ...)$$
(3.135)

となることがすぐにわかる。ここで, $M = m_e + m_h$ は励起子の質量,

$$R = \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = R_y \frac{\mu}{m_0 \epsilon_r^2}$$
(3.136)

は励起子の**束縛エネルギー (binding energy)** である。なお、ここで、 $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$  は励起子の換 算質量、 $R_y$  は水素原子の束縛エネルギーすなわちリュードベリ定数である。もっとも安定な n = 1 の 1s 励起子の波動関数は

$$\phi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right)$$
(3.137)

で表され,

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = a_H \frac{m_0\epsilon_r}{\mu}$$
(3.138)

は**励起子ボーア (Bohr)** 半径と呼ばれる(*a<sub>H</sub>* は水素原子のボーア半径)。言うまでもなく,*r* は電子・ 正孔間の相対座標である。直接遷移の場合には *k* = 0 で吸収が観測され,

$$E_n(0) = E_g - \frac{R}{n^2}$$
(3.139)

の位置に離散スペクトルが現れる。

ここまでは通常のバルク(3 次元)半導体中のワニア励起子のみを考えてきたが、ここで、量子井 戸中の 2 次元励起子について見てみよう。厚さ  $L_z = 0$  の完全 2 次元平面内の励起子に対するシュ レーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \psi(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon \sqrt{x^2 + y^2}} \psi(\mathbf{r}) = E^{2D} \psi(\mathbf{r})$$
(3.140)

となる。この方程式は厳密に解くことができて、波動関数は

$$\psi_{nm}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{(n-|m|)!}{\pi a_B^2(n+1/2)^3 \{(n+|m|)!\}^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B(n+1/2)}\right) \\ \times \left(\frac{2r}{a_B(n+1/2)}\right)^{|m|} L_{n+|m|}^{2|m|} \left(\frac{2r}{a_B(n+1/2)}\right) e^{im\phi}$$
(3.141)

となり,固有エネルギーは

$$E_n^{2D} = -\frac{R}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$
(3.142)

で与えられる(3次元の場合と異なり, n = 0から始まることに注意)。ここで,  $a_B = a_H \frac{m_0 \epsilon_r}{\mu_\perp}$  と  $R = R_y \frac{\mu_\perp}{m_0 \epsilon_r^2}$ はそれぞれ3次元励起子のボーア半径,束縛エネルギーである。2次元1s励起子 (n = m = 0)の束縛エネルギーは $E_0^{2D} = 4R$ で,3次元の場合 $E_1^{3D} = R$ の4倍となる。

一方,バンドギャップが大きく,その結果として誘電率が小さく,電子・正孔の有効質量が大きな 絶縁体結晶や多くの分子性結晶では,励起子の束縛エネルギー R が1 eV 程度と極めて大きく,ボー ア半径 a<sub>B</sub> が数 Å と小さくなる。このように結合の強いフレンケル励起子は,上述のようなほぼ自由 な電子・正孔対が相互作用しあうモデルよりも,一つの原子・分子から他の原子・分子へ励起エネル ギーを受け渡して励起状態が結晶中を移動していくと考えたほうが良い。例えば,ハロゲン化アルカ リの場合には,光吸収によりハロゲンイオンの外殻の p 電子が隣接するアルカリイオンに移り,これ によって生じた電子と正孔が互いに強く束縛され,一つの格子点から他の格子点へとエネルギーを受 け渡しながら移動することになる。

■固体中のフォノン 理想的な完全結晶では原子やイオン・分子などが違いに相互作用し合い,平衡 位置に規則正しく並んでいる。ここに熱エネルギーなどが加えられると,原子・イオン・分子は振動 し,それは隣接原子・イオン・分子の振動を誘起して結晶中を伝搬していく。このような格子振動 (lattice vibration)は主に赤外域の光スペクトルに顕著な構造を与える。

まず最初に,一種類の原子が一直線に並んだ一原子一次元格子を考えよう。原子の質量を *M*,隣接 する原子との間に働くバネ定数を *f* とすると,*l*番目の原子の運動方程式は

$$M\ddot{u}_{l} = f(u_{l+1} - u_{l}) - f(u_{l} - u_{l-1}) = f(u_{l+1} + u_{l-1} - 2u_{l})$$
(3.143)



図 15 一原子一次元格子の格子振動の分散曲線と振動モード(本来は縦波であるが,それをを横 波のように図示していることに注意)

となる。ここで、u1は1番目の原子の平衡位置からの変位である。この式の解として進行波

$$u_l = A \exp\left[i\left(Kx_l - \omega t\right)\right] \tag{3.144}$$

を仮定すると,

$$u_{l+1} = A \exp[i(Kx_l + Ka - \omega t)], \quad u_{l-1} = A \exp[i(Kx_l - Ka - \omega t)]$$

となる。ここで, *x*<sub>l</sub> は *l* 番目の原子の平衡位置の座標, *a* は各原子の平衡位置の間隔(格子定数)で ある。これを式 (3.143) に代入すると,

$$\omega(K) = 2\sqrt{\frac{f}{M}} \left| \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \right|$$
(3.145)

が得られる。これが、一原子一次元格子の格子振動の分散関係である。第一ブリルアンゾーン (first Brillouin zone)  $(-\pi/a < K \leq \pi/a)$  内での分散曲線と振動モードの様子を図 15 に示す。

次に、質量  $M_1$ ,  $M_2$  の二種類の原子からなる直線状結晶(二原子一次元格子)を考える(以下、  $M_1 > M_2$  とする)。この場合、l番目の単位胞に属する二原子に対する運動方程式は

$$M_1 \ddot{u}_l = f(v_l + v_{l-1} - 2u_l) \tag{3.146a}$$

$$M_2 \ddot{v}_l = f(u_{l+1} + u_l - 2v_l) \tag{3.146b}$$

となる。ここで、 $u_l$ はl番目の単位胞内の質量 $M_1$ の原子の平衡位置からの変位、 $v_l$ はl番目の単位 胞内の質量 $M_2$ の原子の平衡位置からの変位である。一原子の場合と同様、進行波型の解

$$u_l = A \exp[i(Kx_l - \omega t)] \tag{3.147a}$$

$$v_l = B \exp[i(Kx_l + Ka - \omega t)]$$
(3.147b)

を仮定すると,これより,二原子一次元格子の分散関係

$$\omega^2(K) = f\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm f\sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1M_2}\sin^2 Ka}$$
(3.148)

が得られる。第一ブリルアンゾーン  $(-\pi/2a < K \leq \pi/2a)$  内の分散曲線と振動モードの様子を図 16 に示す。この図に示すように、二原子格子の格子振動には二種類の分岐 (branch) (あるいはモード



図16 二原子一次元格子の格子振動の分散曲線とK ~ 0 における振動モード

(mode)) が存在し,それぞれ,光学分岐 (optical branch) (光学モード (optical mode)),音響分岐 (acoustic branch) (光学モード (acoustic mode)) とよばれる。 $Ka \ll 1$  では分散関係は

$$\omega(K) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2f(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} & (\text{光学分岐}) \\ \sqrt{\frac{2f}{M_1 + M_2}} Ka & (\text{音響分岐}) \end{cases}$$
(3.149)

で与えられ、これに対応する原子の変位の比は

$$\frac{B}{A} = \begin{cases} -\frac{M_1}{M_2} & (\text{光学分岐}) \\ 1 & (\text{音響分岐}) \end{cases}$$
(3.150)

となる。すなわち,音響分岐は異種の原子が同じ位相で振動する弾性波に相当する。一方,光学分岐 では異種の原子(異なる電荷を持つ場合が多い)は逆位相で振動するので,電気双極子の振動をとも ない,その結果,このモードは光と直接結合することになる。

ここまでの一次元モデル縦波(変位の方向が一次元鎖の方向と平行な波)だけを考えたが,一般の3次元系では,変位の方向が波動の伝搬方向に対して垂直な横波も存在する。縦波の音響モードを LA モード,横波音響モードを TA モード,縦波光学モードを LO モード,横波光学モードを TO モードとよんで区別する。\*<sup>34</sup>

単位胞内に n 個の原子が存在する場合には,全部で 3n 種類の振動モードが存在する。このうち,3 つが音響モードで,そのうち一つが LA モード,二つが TA モードである。また,残りの 3n – 3 個は すべて光学モードとなる。

結晶の格子振動は,3.5.2節で議論した分子の振動と同様,互いに独立な基準振動モードの和とし て記述することができる。結晶の場合でも,系のハミルトニアンは独立な調和振動子の和で書き表す ことができ,そのエネルギーは

$$E = \sum_{K} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{K,\alpha} \left( n_{K,\alpha} + \frac{1}{2} \right)$$
(3.151)

で与えられる。ここで、 $\omega_{K,\alpha}$ は基準モード  $\alpha$  の K に対する固有角振動数である。これは、格子振動 が量子化され、エネルギー  $\hbar\omega_{K,\alpha}$  の粒子が  $n_{K,\alpha}$  個存在すると見なすことができる。この粒子を**フォ** 

<sup>\*&</sup>lt;sup>34</sup> これらのモードを純粋に分離して議論できるのは対称性が高い場合のみである。一般には結晶中の基準振動モードは両 者が混ざり合ったものとなる。

ノン (phonon) という。フォノンのエネルギーは  $\hbar\omega_{K,\alpha}$ , 運動量は  $\hbar K$  である。

フォノンによる光学遷移は,以下のようにエネルギー保存則と運動量保存則が成り立つ場合にのみ 起こることが示せる。

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{K,\alpha} \tag{3.152a}$$

$$\hbar \boldsymbol{k} = \hbar \boldsymbol{K} \tag{3.152b}$$

ここで、 $\omega_k$ 、kはそれぞれ、光子の角振動数と波数である。また、光の偏光ベクトルを $\pi$ 、フォノンの振動(変位)ベクトルを $e_{K,\alpha}$ とすると、

$$\boldsymbol{\pi} \cdot \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{K},\alpha} \neq 0 \tag{3.153}$$

でなければならない。以上のことから、フォノンによる吸収は、 $K \simeq 0$ である Г点(ブリルアンゾーンの中心)付近でのみ起こり、TO モードのみが双極子遷移可能であることがわかる。このように双極子許容なフォノンを赤外活性 (IR-active) モードとよぶ。一般に、TO フォノンは赤外活性である。赤外不活性な LO フォノンはラマン散乱 (Raman scattering) によって観測できる。このようなモードをラマン活性 (Raman-active) であるという。また、音響フォノンはブリルアン散乱 (Brillouin scattering) によって観測可能である。

## 4 磁気物性

物質に磁場が印加されると磁気的な分極,すなわち磁化が発生する。印加された磁場と同じ向 きに磁化が発生する物質を常磁性体 (paramagnetics),磁場と逆向きの磁化が発生する物質を反磁 性体 (diamagnetics) という。また,外部から磁場を印加せずとも磁化が存在する物質を強磁性体 (ferromagnetics) という。通常は,常磁性体や反磁性体の誘起磁化の大きさはさほど大きくないの で,実用的には,常磁性体や反磁性体を非磁性体と,強磁性体を磁性体とよぶことが多い。

物質の磁気的応答は,誘電的応答と比較してはるかに複雑である。誘電応答や大部分の光学的応答 は,外部電場によって生じる物質中の荷電粒子の運動に起因するものであった。ところが,電荷に対 応する磁荷(磁気単極子)は存在しない。この講義で扱う範囲では,物質の磁場に対する応答を担う のは以下の3つの要素である。\*<sup>35</sup>

- 電子のスピンに付随する磁気モーメント
- 電子の軌道角運動量に付随する磁気モーメント
- 磁場の作用によって誘起される電子の軌道運動の変化に付随する磁気モーメントの変化

これらをきちんと扱うには、量子力学的な取り扱いが必須となる。

## 4.1 磁気モーメントと磁化,磁化率と透磁率

巨視的な物質の磁化 (magnetization) は,

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\delta V} \sum_{i} \boldsymbol{\mu}_{i} \tag{4.1}$$

<sup>\*&</sup>lt;sup>35</sup> これ以外に原子核のスピンに付随する磁気モーメントもあるが、これは一般に、これら電子の寄与に比べてはるかに小さい。

と、微視的磁気モーメント $\mu$ の密度として定義される。磁化Mと、磁場H、磁束密度Bの間には

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{H} + \boldsymbol{M} \tag{4.2}$$

の関係がある。ここで,  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m は真空の透磁率 (magnetic permeability) である。常磁 性体や反磁性体では,磁化の大きさは磁場に比例し

$$M = \mu_0 \chi^{\rm m} H \tag{4.3}$$

と表される。ここで、比例係数 $\chi^m$  は物質の磁気応答を特徴付ける物理量で、磁気感受率 (magnetic susceptibility)、あるいは磁化率とよばれる。式 (4.3) と (4.2) とから

$$B = \mu_0 (1 + \chi^m) H = \mu_0 \mu_r H$$
(4.4)

となるので、物質の比透磁率 (relative permiability) は

$$\mu_{\rm r} = 1 + \chi^{\rm m} \tag{4.5}$$

であることがわかる。\*<sup>36</sup>

## 4.2 原子の磁気応答

#### 4.2.1 原子の磁気モーメント

方位量子数 *l* の原子軌道中の電子は *hl* の軌道角運動量を持ち,それに付随する磁気モーメントは 以下の式で与えられる。

$$\boldsymbol{\mu}_{l} = -\frac{\mu_{0}e\hbar}{2m_{\rm e}}\boldsymbol{l} = -\mu_{\rm B}\boldsymbol{l} \tag{4.6}$$

ここで,

$$\mu_{\rm B} = \frac{\mu_0 e\hbar}{2m_{\rm e}} = 1.165 \times 10^{-29} \,\,{\rm Wb} \cdot {\rm m} \tag{4.7}$$

はボーア磁子 (Bohr magneton) とよばれる量である。また,電子にはその固有のスピン角運動量 ħs があり,それに伴う磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu}_{s} = -g_{0} \frac{\mu_{0} e\hbar}{2m_{e}} \boldsymbol{s} = -g_{0} \mu_{\mathrm{B}} \boldsymbol{s} \tag{4.8}$$

も持つことが知られている。ここで、g0 は g 因子 (g factor) とよばれる量で、電子スピンの場合は

$$g_0 = 2.0023$$
 (4.9)

で,通常, g=2として扱ってよい。

原子には複数の原子軌道があり,電子はこれらの各軌道にパウリの排他率を満たすように配置され る。原子軌道が電子対によって満たされていれば,アップスピンとダウンスピンの電子のスピン角 運動量は互いにに打ち消しあい,これらの電子は磁気モーメントには寄与しない。また,閉殻の原子 では,各電子の軌道角運動量も互いに打ち消しあい,これも磁気モーメントには寄与しない。すなわ ち,希ガス原子や一価のアルカリ金属イオン,二価のアルカリ土類金属イオンなどの閉殻構造の原 子・イオンは,磁気モーメントを持たない。原子・イオンが磁気モーメントを持つのは,その電子配

<sup>\*&</sup>lt;sup>36</sup> 通常の常磁性体や反磁性体(すなわち,いわゆる非磁性体)では $\chi^m \simeq 10^{-3} \sim 10^{-6}$ なので、特に磁性を問題にする場合 以外は $\mu_r = 1$ ,すなわち、 $\mu = \mu_0$ としてしまうことができる。

置が未閉殻の場合である。以下では,3d軌道が部分的に満たされている遷移金属元素や4f軌道が部 分的に満たされている希土類元素の磁気モーメントについて見てみよう。\*<sup>37</sup>

原子の持つ角運動量は,その原子を構成しているすべての電子\*<sup>38</sup>のスピン角運動量 *s*<sub>i</sub> を合成した 全スピン角運動

$$S = \sum_{i} s_i \tag{4.10}$$

と,個々の電子<sup>\*39</sup>の軌道角運動量 *l<sub>i</sub>* を合成した

$$\boldsymbol{L} = \sum_{i} \boldsymbol{l}_{i} \tag{4.11}$$

とからなる。スピン角運動量と軌道角運動量を合成した

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{4.12}$$

全角運動量も原子・イオンの磁気モーメントの大きさに影響することになる。全角運動量がJである 原子に磁場が印加されると,原子の準位は等間隔に分離した 2J+1 個の離散的なエネルギー準位に 分裂する。

原子・イオンの持つ磁気モーメントは次式で与えられる。

$$\boldsymbol{\mu} = -g_{\rm L}\boldsymbol{\mu}_{\rm B}\boldsymbol{J} \tag{4.13}$$

ここで,  $g_L$  は Landé の g 因子として知られる値で,

$$g_{\rm L} = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1)\frac{L(L-1) - S(S-1)}{J(J-1)}$$
$$= \frac{3}{2} - \frac{L(L-1) - S(S-1)}{2J(J-1)}$$
(4.14)

である。ここで、第2行では $g_0 = 2$ とした。

原子・イオンの基底状態の電子配置は、以下のフントの規則 (Hund's rule) にしたがってエネル ギーの低い軌道から順に電子を詰めていくことで決定できる。

- 1) パウリの排他率に矛盾しない範囲で,全スピン角運動量*S* が最も大きくなるように電子は軌 道を占有する。
- 2) 上記の条件の下で,全軌道角運動量Lが最も大きくなるように電子は軌道を占有する。
- 3) 電子殻が半分以下しか満たされていない場合は,全角運動量 J は |L-S| となり,電子殻が半 分以上満たされているときには J の値は L+S となる。\*<sup>40</sup>すなわち,

$$J = \begin{cases} |L - S|, & n \le 2l + 1\\ L + S, & n > 2l + 1 \end{cases}$$
(4.15)

である。ここで, n は考えている電子殻を占有する電子数である。

この規則によって決定される d 殻, f 殻の電子配置を表2に示す。このような原子の電子配置を多重

<sup>\*&</sup>lt;sup>37</sup> 最外殻の s 軌道や p 軌道が部分的に満たされている原子やイオンも孤立していれば磁気モーメントを持つが、これらの 原子・イオンが固体中に入ると、最外殻 s 電子や p 電子は結合を構成したり自由電子になったりして固体中の広い範囲 を動き回るようになる。そうなると、ここで議論しているような局在電子に対する考察はまったく適用できなくなって しまう。

<sup>\*&</sup>lt;sup>38</sup> 閉殻の電子の合成スピン角運動量は0なので、未閉殻の電子についてのみ合成角運動量を考えればよい。

<sup>\*&</sup>lt;sup>39</sup> 閉殻の電子の合成軌道角運動量は0なので、これも未閉殻の電子についてのみ合成を考えればよい。

<sup>\*&</sup>lt;sup>40</sup> ちょうど半分満たされているときには、第1の条件からL=0となり、J=Sである。

	d 殻	t(l = 2)	2)										
	n	$l_z =$	+2	+1	0	-1	-2	S	L :	$=  \sum l_z $	J	記号	
	1		<b>↑</b>					1/2	2	2	3/2	$2   ^{2}D_{3}$	/2
	2		<b>↑</b>	Î				1		3	2	$^{3}F_{2}$	2
	3		<b>↑</b>	Î	$\uparrow$			3/2	2	3	3/2	$2   {}^{4}F_{3}$	/2
	4		Ŷ	Î	$\uparrow$	$\uparrow$		2		2	0	$^{5}D_{0}$	0
	5		Ŷ	Ŷ	1	$\uparrow$	Î	5/2	2	0	5/2	$2   {}^{6}S_{5} $	/2
	6		↑↓	Ŷ	1	$\uparrow$	Î	2		2	4	$^{5}D_{2}$	4
	7		↑↓	↑↓	1	$\uparrow$	Î	3/2	2	3	9/2	$2   {}^{4}F_{9}$	/2
	8		↑↓	↑↓	↑↓	$\uparrow$	Î	1		3	4	$^{3}F_{2}$	1
	9		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	Î	1/2	2	2	5/2	$2   ^{2}D_{5}$	/2
	10		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$\uparrow \downarrow$	0		0	0	$^{1}S_{0}$	)
f殻	(l = 3)												
n	$l_z =$	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3	S	$L =  \Sigma $	$ l_z $	J	記号
1		<b>↑</b>							1/2	3		5/2	$^{2}F_{5/2}$
2		Î	Ŷ						1	5		4	$^{3}H_{4}$
3		Î	Ŷ	Ŷ					3/2	6		9/2	$^{4}I_{9/2}$
4		Î	Ŷ	Ŷ	1				2	6		4	${}^{5}I_{4}$
5		Î	ſ	Î	$\uparrow$	Î			5/2	5		5/2	$^{6}H_{5/2}$
6		Î	Ŷ	Ŷ	$\uparrow$	Î	1		3	3		0	$^{7}F_{0}$
7		Î	Ŷ	Ŷ	$\uparrow$	Î	1	Î	7/2	0		7/2	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
8		$\uparrow \downarrow$	Ŷ	Ŷ	$\uparrow$	Î	1	Î	3	3		6	$^{7}F_{6}$
9		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Î	$\uparrow$	Î	<b>↑</b>	ſ	5/2	5		15/2	$^{6}H_{15/2}$
10		î↓	↑↓	↑↓	$\uparrow$	Î	↑	Î	2	6		8	${}^{5}I_{8}$
11		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	Î	$\uparrow$	Î	3/2	6		15/2	$^{4}I_{15/2}$
12		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	Î	1	5		6	$^{3}H_{6}$
13		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	î↓	Î	1/2	3		7/2	$^{2}F_{7/2}$
14		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	0	0		0	$^{1}S_{0}$

表2 部分的に満たされた d 殻, f 殻電子を有する原子・イオンの基底状態

項 (multiplet term) という。通常,多重項は以下のような規則で記号  $2S+1X_J$  を用いて表示される。

• 全角運動量 L に,以下の規則に従って分光学的記号 X を対応させる。

- 上記の分光学的記号 X の左肩に多重度 (multiplicity) 2S + 1 を記入する。2S + 1 = 1 (すなわちS = 0) を 1 重項 (singlet), 2S + 1 = 2 (S = 1/2) を 2 重項 (doublet), 2S + 1 = 3 (S = 1) を 3 重項 (triplet) とよぶ。
- 全角運動量 J の値を X の右下に添え字で記入する。

#### 4.2.2 原子の磁気モーメントに起因する常磁性

全角運動量 J の同一の原子から構成された(あるいは,磁気モーメントを持たない原子で構成された固体中に角運動量 J の原子・イオンが均一に分散したような)固体の磁気応答を考えよう。磁場が



図 17 全角運動量 J に対するブリルアン関数 B<sub>J</sub>(x)

ないときには,特別な事情がない限り\*<sup>41</sup>物質中の各原子の磁気モーメントはランダムに配向している ので巨視的な磁化は0である。ここに磁場が印加されると,各原子の磁気モーメントが磁場に平行に 配向しようとして磁場と同じ向きの磁化が生じる。すなわち,このような物質は常磁性を示すことに なる。以下では,この常磁性について考えよう。

全角運動量 J の原子は,磁場 H 中で

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = J_z g_{\rm L} \mu_{\rm B} H \tag{4.16}$$

のエネルギーを持った 2J + 1 個の離散的な準位に分裂する。ここで、 $J_z$  は J, J - 1, ..., -J の値をとる。このような原子が体積 V 中に N 個あるとすると、磁化の値は

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle = \frac{Ng_{\rm L}\mu_{\rm B}}{V} \frac{\sum_{J_z=-J}^J J_z \exp\left(\frac{g_{\rm L}\mu_{\rm B}}{k_{\rm B}T} H J_z\right)}{\sum_{J_z=-J}^J \exp\left(\frac{g_{\rm L}\mu_{\rm B}}{k_{\rm B}T} H J_z\right)}$$
$$= \frac{Ng_{\rm L}\mu_{\rm B}}{V} J B_J \left(\frac{g_{\rm L}\mu_{\rm B} J H}{k_{\rm B}T}\right)$$
(4.17)

となる。ここで, 関数  $B_J(x)$  はブリルアン関数とよばれ,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$
(4.18)

で定義される。図 17 にいくつかの J の値に対応するブリルアン関数  $B_J(x)$  をプロットした。強磁場・低温の極限  $\left(\frac{g_{LPB}JH}{k_BT} \rightarrow \infty\right)$  では  $B_J \rightarrow 1$  なので,

$$M = \frac{N}{V} g_{\rm L} \mu_{\rm B} J \qquad (g_{\rm L} \mu_{\rm B} H \gg k_{\rm B} T)$$
(4.19)

に飽和する。これは、すべての原子が最もエネルギーの低い  $J_z = -J$  の状態にあることを示しており、妥当な結果である。一方、低磁場・高温の極限 ( $\frac{g_1\mu_BJH}{k_BT} \rightarrow 0$ ) では、 $\operatorname{coth}(x) \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$  なので、  $B_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J}x$  となるから、

$$M = \frac{N}{V} \frac{(g_{\rm L}\mu_{\rm B})^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_{\rm B}T} H \qquad (g_{\rm L}\mu_{\rm B}H \ll k_{\rm B}T)$$
(4.20)

<sup>\*&</sup>lt;sup>41</sup> 原子間に特別な相互作用が働くと各原子の磁気モーメントが秩序だった配列をするようになる。これが、強磁性、反強 磁性、フェリ磁性である。これについては後に詳しく述べる。

となる。この磁化の大きさは磁場に比例し、磁化率は

$$\chi^{\rm m} = \frac{N}{V} \frac{(g_{\rm L}\mu_{\rm B})^2}{\mu_0} \frac{J(J+1)}{3k_{\rm B}T}$$
(4.21)

で与えられる。磁化率が温度に反比例するこの振る舞いはキュリーの法則として知られている。1 T の磁束密度に対する  $\frac{\mu_{B}H}{k_{B}} = \frac{\mu_{B}B}{\mu_{0}k_{B}}$ の値は 0.7 K 程度で,室温で通常の磁場の範囲では式 (4.20) が成り 立っていると見なせる。室温での常磁性固体の典型的な磁化率の大きさは 10<sup>-3</sup> 程度である。

#### 4.2.3 原子の磁気モーメントに起因する反磁性

磁気モーメントを持たない原子・イオンやそれらから構成される固体のいくつかは弱い反磁性を示 す。これは、磁場が印加されることによって原子内を磁束密度が貫くことになり、電磁気の法則(レ ンツの規則)に従って軌道電子の運動が加速されてその磁束を打ち消す方向に磁気モーメントが生じ ることによるものである。

これを古典的なモデルを用いて検討してみよう。半径 $\rho$ の円軌道上を運動している電子(質量 $m_e$ , 電荷-e)に対して、軌道面に垂直な磁場H(磁束密度 $B = \mu_0 H$ )が印加された場合を考える。この 軌道を貫く磁束密度の大きさが変化すると、電磁誘導の法則にしたがって軌道に沿った電場 $E_s$ が生 じる。

$$\oint E_s \mathrm{d}s = 2\pi\rho E_s = -\pi\rho^2 \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$$
(4.22)

が成り立つので,

$$E_s = -\frac{\rho}{2} \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} \tag{4.23}$$

となる。時間 At の間に磁束密度が AB だけ増加すると、電子の速度は

$$\Delta v = -\frac{e}{m_{\rm e}} E_s \Delta t = \frac{e\rho}{2m_{\rm e}} \Delta B \tag{4.24}$$

だけ増加する。これより、磁束密度 B の磁場中で原子核の周りを回る電子は

$$\omega = \frac{\Delta v}{\rho} = \frac{e}{2m_{\rm e}}B\tag{4.25}$$

の角速度で回転運動をおこなうことがわかる。これをラーモア (Larmor) の歳差運動という。Z 個の 電子の歳差運動は

$$I = (-Ze) \left( \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{2m_{\rm e}} \right) \tag{4.26}$$

の円電流とみなすことができる。これに伴う磁気モーメントの大きさは

$$\mu = \mu_0(\pi\rho^2)I = -\frac{Z\mu_0 e^2 B}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle \tag{4.27}$$

である。ここで、〈 $\rho^2$ 〉 = 〈 $x^2$ 〉 + 〈 $y^2$ 〉は電子の回転中心からの面内での距離の2乗平均である。原子核からの距離の2乗平均は〈 $r^2$ 〉 = 〈 $x^2$ 〉 + 〈 $y^2$ 〉 + 〈 $z^2$ 〉であり、球対称の原子ならば〈 $x^2$ 〉 = 〈 $y^2$ 〉 = 〈 $z^2$ 〉であるから、〈 $\rho^2$ 〉 =  $\frac{2}{3}$ 〈 $r^2$ 〉である。したがって、体積 V 中に考えている原子が N 個ある場合の磁化は

$$M = -\frac{N}{V} \frac{Z\mu_0^2 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_{\rm e}} H$$
(4.28)

で与えられる。したがって、この反磁性体の磁化率は

$$\chi^{\rm m} = -\frac{N}{V} \frac{Z\mu_0 e^2 \langle r^2 \rangle}{6m_{\rm e}} \tag{4.29}$$

となる。この機構による反磁性の磁化率の大きさは –10<sup>-6</sup> のオーダーである。なお,この反磁性効果の大きさは,量子論を使って導かれた結果と厳密に一致する。

## 4.3 固体の磁気応答

#### 4.3.1 パウリ常磁性

金属中の自由電子はスピン角運動量に付随する磁気モーメント  $\pm \frac{1}{2}g_0\mu_B \simeq \pm \mu_B$ を持っており、磁場が印加されたときにこの磁気モーメントが磁場の方向に配向することにより常磁性が発現する。この磁気モーメントの配向が自由に起こるとすれば、4.2.2 節の議論が適用でき、

$$M = \frac{N}{V} \frac{\mu_{\rm B}^2}{k_{\rm B}T} H \tag{4.30}$$

の磁化が発生しそうである。しかし,結晶中の電子はパウリの排他率に支配されたフェルミの海の中 にいるので,多くの磁場に反平行な磁気モーメントを持った電子には既に占有された平行磁気モーメ ントの電子準位がペアになっており,自由にスピンの向きを変える訳にはいかない。スピンの向きを 変えられるチャンスがあるのは,フェルミ準位近傍のエネルギー幅 *k*<sub>B</sub>T 程度の領域に存在する電子 だけなので,金属結晶中の自由電子による磁化の大きさは,おおざっぱには

$$M \simeq \frac{N}{V} \frac{\mu_{\rm B}^2}{k_{\rm B}T} H \times \frac{k_{\rm B}T}{E_{\rm F}} = \frac{N}{V} \frac{\mu_{\rm B}^2}{E_{\rm F}} H$$
(4.31)

となり,温度に依存しない常磁性磁化率が得られる。Na や Al などの単純金属の多くでは確かに温度 に依存しない常磁性が観測されている。このような自由電子に起因する常磁性をパウリ常磁性 (Pauli paramagnetism) という。

以下ではもう少し精密な議論をしてパウリ常磁性磁化率を導出しよう。状態密度

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{\rm e}}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$
(4.32)

の自由電子ガスを考える。磁場が存在しないときには磁場に平行な磁気モーメントを持つ電子も反平 行な磁気モーメントを持つ電子も同じ数だけ存在するので,

$$D_{\pm}(E) = \frac{1}{2}D(E) \qquad (H = 0) \tag{4.33}$$

である。ここで、 $D_+(E)$ は磁場と平行な磁気モーメントを持つ電子の状態密度、 $D_-(E)$ は磁場と反平 行な磁気モーメントを持つ電子の状態密度である。磁場が加わると磁場に平行な磁気モーメントを持 つ電子はエネルギー  $\mu_{\rm B}H$  だけ安定化するので、

$$D_{+}(E) = \frac{1}{2}D(E + \mu_{\rm B}H) \simeq \frac{1}{2}D(E) + \frac{1}{2}\mu_{\rm B}HD'(E)$$
(4.34)

となる。一方,磁場に反平行な電子の状態密度は

$$D_{-}(E) = \frac{1}{2}D(E - \mu_{\rm B}H) \simeq \frac{1}{2}D(E) - \frac{1}{2}\mu_{\rm B}HD'(E)$$
(4.35)

に変化する。したがって、磁場に平行・反平行な磁気モーメントを持つ電子の数は、それぞれ、

$$N_{\pm} = \int \mathrm{d}E \, D_{\pm}(E) f(E) \tag{4.36}$$

で与えられる。ここで,  $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$ はフェルミ・ディラックの分布関数である。全電子の磁気 モーメントの体積平均, すなわち磁化は,

$$M = \mu_{\rm B} \left( \frac{N_+}{V} - \frac{N_-}{V} \right) = \frac{\mu_{\rm B}^2 H}{V} \int dE D'(E) f(E) = -\frac{\mu_{\rm B}^2 H}{V} \int dE D(E) f'(E)$$
(4.37)

で与えられる。 $E_{\rm F} \gg k_{\rm B}T$ の通常の条件の下では、 $\frac{df}{dE} \simeq -\delta(E - E_{\rm F})$ であるから、

$$M = \frac{\mu_{\rm B}^2 H}{V} D(E_{\rm F}) = \frac{\mu_{\rm B}^2}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{\rm e}}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_{\rm F}^{1/2} H$$
(4.38)

が得られる。 $D(E) = \frac{3N}{2E_{\rm E}}$ であるから,

$$M = \frac{3N\mu_{\rm B}^2}{2VE_{\rm F}}H\tag{4.39}$$

となる。これは,因子 3/2 を除いて式 (4.31) と一致している。

パウリ常磁性の磁化率

$$\chi^{\rm m} = \frac{3N\mu_{\rm B}^2}{2V\mu_0 E_{\rm F}} \tag{4.40}$$

の値は, 10<sup>-5</sup> 程度の大きさである。

#### 4.3.2 強磁性

ここまでは,固体を構成する各原子間には(パウリ常磁性のおける排他率による制限を除けば)特別な相互作用は働いておらず,各原子の磁気モーメントはまったく独立に印加磁場に対して応答すると考えてきた。しかしながら,ある種の固体中では隣接原子間に極めて強い相互作用が存在し,これが磁気モーメントの向きを規則正しくそろえる働きをする場合がある。この相互作用は磁場を介したものではなく,後で述べる交換相互作用である。この交換相互作用は,磁性体中の多数のスピンのエネルギーを与えるハミルトニアンの中に

$$H^{\text{ex}} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{4.41}$$

の形で現れる(これをハイゼンベルクハミルトニアン (Heisenberg Hamiltonian) という)。ここで,  $J_{ij}$  は交換結合係数とよばれる量である。もしもJ > 0 であるとすると,熱運動が激しくなくて周 囲の原子の磁気モーメントの向きが揃っている場合には,自分自身も同じ向きの磁気モーメントを 持つようにスピンの向きをそろえる力が働き,スピンの秩序だった配列が実現することになる。こ れが,強磁性 (ferromagnetism) である。また,温度が高くなって熱擾乱が強くなれば,このスピン の秩序配列が破壊されることも想像がつく。強磁性は,ある臨界温度(これを強磁性キュリー温度 (ferromagnetic Curie temperature),あるいは単にキュリー温度 (Curie temperature) という)以下 で発現し,その温度以上では通常常磁性相が出現する。

以下では、この強磁性の現象を平均場近似 (mean-field approximation) を用いて議論しよう。平均 場近似では、周囲の原子のスピンの影響をその熱平均で置き換える。簡単のために、ここでは、交換 相互作用は隣接する w 個の原子との間でのみ働くとしよう。すると、原子 j の(スピンにまつわる) エネルギーは

$$H_j^{\text{ex}} = -wJ\langle S \rangle \cdot S_j = -B^{\text{ex}} \cdot \mu_j / \mu_0$$
(4.42)

と表される。ここで,

$$\boldsymbol{B}^{\text{ex}} = -\frac{\mu_0 w J}{g \mu_{\text{B}}} \langle \boldsymbol{S} \rangle \tag{4.43}$$

は、磁気モーメント $\mu_j$ に働く磁場の形で表現された交換相互作用エネルギーのパラメータで、しば しば、交換磁場 (exchange field)、あるいはワイス磁場 (Weiss field) とよばれる。\*<sup>42</sup>磁性体中の各磁性 原子の感じる交換磁場は磁化(すなわち磁気モーメントの体積平均)*M* に比例するとして良さそう である。

$$\boldsymbol{B}^{\mathrm{ex}} = \lambda \boldsymbol{M} \tag{4.44}$$

このような磁性体に外部から磁場 **B** を印加したとしよう。磁性体の磁化はこの外部磁場と交換磁場 によって誘起されると考えられるので,

$$M = \mu_0 \chi^m H = \chi^m (B + B^{\text{ex}})$$
(4.45)

が成り立つ。式(4.21)で与えられるキュリー則に従うような常磁性体を考えると、

$$M = \frac{C}{T} \left( B + \lambda M \right) \tag{4.46}$$

となる。これを M について解くと

$$M = \frac{C}{T - C\lambda}B\tag{4.47}$$

すなわち,以下のキュリー-ワイスの法則 (Curie-Weiss law)

$$\chi^{\rm m} = \frac{C}{T - T_{\rm C}} \tag{4.48}$$

が得られる。ここで、 $T_{\rm C}$ は常磁性-強磁性転移の起きる温度、すなわち、キュリー温度で、この温度で常磁性磁化率は発散し、それより低温側では自発磁化が生じることになる。

キュリー温度以下の強磁性相での自発磁化の大きさについても平均場近似で議論しよう。ブリルアンの表式 (4.17) が出発点となる。ここでは、簡単のため、スピン 1/2 の場合、すなわち  $J = \frac{1}{2}$  の場合について考えよう。 $B_{1/2}(x) = \tanh(x)$  なので、

$$M = \frac{N\mu_{\rm B}}{V} \tanh\left(\frac{\mu_{\rm B}B}{\mu_0 k_{\rm B}T}\right) \tag{4.49}$$

である。外部磁場がなくとも  $M = B^{\text{ex}}/\lambda$ の自発磁化が生じるので、

$$M = \frac{N\mu_{\rm B}}{V} \tanh\left(\frac{\mu_{\rm B}\lambda M}{\mu_0 k_{\rm B}T}\right) \tag{4.50}$$

となる。この式を満たす *M* の大きさの自発磁化が生じるわけである。ここで、規格化した温度  $t = \frac{\mu_0 k_{\rm B} V}{N \mu_{\rm B}^2 \lambda} T$  と規格化した磁化  $m = \frac{V}{N \mu_{\rm B}} M$  を新たに定義すると、上の式は

$$m = \tanh(m/t) \tag{4.51}$$

と書き換えることができる。図 18 に *t* をパラメータとしてプロットした関数 tanh(*m*/*t*) と *m* の振る 舞いを示した。*t* < 1 で二つの関数は原点以外で交差し,式 (4.51) 有限の *m* を解として持つことがわ かる。すなわち,臨界温度  $T_{\rm C} = N\mu_{\rm B}^2 \lambda / \mu_0 k_{\rm B} V$  以下では 0 でない自発分極が発生する。低温の極限で は *m* = 1, すなわち *M* =  $\frac{N}{V} \mu_{\rm B}$  となる。これはすべての原子のスピンが平行に揃った状態に対応して いる。強磁性体の磁化の大きさは 0.1 T のオーダーである。

強磁性体に磁場を印加したときの磁化の大きさは,図 19 に示すようなヒステリシスを示す。強磁

<sup>\*&</sup>lt;sup>42</sup> もう一度断っておくが,交換相互作用を仲介するのは磁場ではない。この交換磁場は,あくまで交換相互作用の大きさ を実効的に表現するためのパラメータに過ぎない。



図 18  $y = m \ge y = \tanh(m/t)$ のグラフ

性体結晶を作製した初期状態では、通常、磁化の向きが場所ごとに異なる磁区 (magnetic domain) (単 にドメインとよぶことも多い)構造をとる。そのため、結晶全体の巨視的な磁化は0である (点 O)。 ここに磁場を印加すると、磁区間の境界である磁壁 (magnetic domain wall) が移動し、外部磁場と同 じ方向に磁化した磁区の体積が増加していくことによって巨視的磁化が発現する ( $O \rightarrow A \rightarrow B$ )。最終 的にはすべての領域が一様に磁化し、その巨視的磁化は飽和状態に達する (C)。この状態から磁場を 0 に戻しても、磁壁は移動しないので磁化は消滅せず、一定の磁化  $M_r$  が残る。この  $M_r$  を残留磁化 (residual magnetization) とよぶ。反対方向の磁場を印加していくと、再び磁壁の移動が始まり、最 終的に最初と反対方向に(すなわちこの時点で印加されている磁場と同じ向きに)一様に磁化した状 態に飽和する (C)。この過程で M = 0 にするのに必要な磁場  $H_c$  を保磁力 (coercive force) という。

保磁力が大きい材料を硬磁性材料,保磁力は小さいが飽和磁化の大きな材料を軟磁性材料とよ ぶ。\*<sup>43</sup>硬磁性材料は保磁力が大きいので永久磁石の材料として用いられ,炭素鋼,KS鋼,Sm-Co合 金などの材料がこれに属する。Sm-Co合金(SmCo<sub>5</sub>)の保磁力は $H_c = 1.1 \times 10^6$  A/m である。これ に対して,軟磁性材料は変圧器やモーター,電磁石のコイルの芯として用いられ,純鉄,ケイ素鋼



図19 強磁性体の*M*-H曲線

<sup>\*43</sup> 硬磁性材料と軟磁性材料の中間の性質を有する強磁性体を半硬磁性材料とよぶ。比較的大きな保持力を有し、十分な飽 和磁化を持つ材料で、これはハードディスクの磁気記録材料として用いられてきた。しかし、最近は、磁気記録の高密 度化に伴い、保磁力のより大きな硬磁性材料を用る方向に変わりつつある。

(Fe-Si 4 wt%), Mn-Zn フェライトなどが典型的な軟磁性材料として知られている。ケイ素鋼の保磁 力はわずか  $H_c = 4 \times 10^1$  A/m である。

### 4.3.3 交換相互作用

強磁性などの現象の基礎となっているスピン(物質中の磁気モーメント)間の相互作用は,磁場に よるものではない。磁気双極子 μ はその双極子から r だけ離れた点に

$$h(r) = \frac{3(\mu \cdot r)r - r^2\mu}{4\pi\mu_0 r^5}$$
(4.52)

の磁場を発生させる。距離 *a* だけ離れて置かれた平行な磁気モーメント間の相互作用エネルギーの 大きさは  $\mu^2/2\pi\mu_0 a^3$  で与えられることがわかる。 $\mu = \mu_B = 1.17 \times 10^{-29}$  Wb・m の磁気双極子が距離  $a = 2 \text{ Å} = 2 \times 10^{-10}$  m 離れている場合,  $\mu^2/2\pi\mu_0 a^3 = 2.1 \times 10^{-24}$  J =  $1.3 \times 10^{-5}$  eV にしかならない。 これは室温の  $k_BT = 26$  meV と比べて桁違いに小さく,強磁性体中のスピン間の相互作用としては小 さすぎる。\*<sup>44</sup>

磁性体中の磁気モーメントの向きをそろえる相互作用は、磁場ではなく、交換相互作用 (exchange interaction) である。この交換相互作用は純粋に量子力学的な相互作用である。スピンの同じ2つの 電子が同一の場所に存在することができないというパウリの排他率のために、2電子間の静電相互作 用の効き方がスピンの向きの相対関係によって異なってくることに起因するものである。

■自由電子間の相互作用 同一のスピンを持つ2つの自由電子を考えよう。個々の電子の波動関数は 平面波的であるが,2電子の座標の交換に対して反対称な波動関数は

$$\Psi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}V} \left( e^{i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}_i} e^{i\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_j} - e^{i\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_i} e^{i\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}_j} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}V} e^{i(\boldsymbol{k}_i \cdot \boldsymbol{r}_i + \boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_j)} \left( 1 - e^{-i(\boldsymbol{k}_i - \boldsymbol{k}_j) \cdot (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)} \right)$$
(4.53)

となる。電子*i*を座標 $r_i$ に,電子*j*を座標 $r_i$ に見いだす確率は

$$\left|\psi_{ij}\right|^{2} = \frac{1}{V^{2}} \left\{ 1 - \cos(\mathbf{k}_{i} - \mathbf{k}_{j}) \cdot (\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}) \right\}$$
 (4.54)

で与えられる。これは、 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ の時に0となる。すなわち、同一のスピンを持つ電子は互いに近寄る ことができず、そのために、クーロン反発によるエネルギー増加が反平行スピン電子間に比べて小さ くなるのである。これが交換相互作用の本質である。

■局在電子間の相互作用 2つの局在電子を持つ系の例として水素分子 H<sub>2</sub>を考えよう。図に示した ような座標をとると、2電子のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\rm 1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\rm 1B}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\rm 2A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\rm 2B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\rm 12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$
(4.55)

と書ける。ハイトラー・ロンドンの近似を用いると,水素分子の基底状態のは導関数の空間座標部 分は

$$\Psi_{\rm s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{\rm A}(\mathbf{r}_1)\phi_{\rm B}(\mathbf{r}_2) + \phi_{\rm A}(\mathbf{r}_2)\phi_{\rm B}(\mathbf{r}_1) \tag{4.56}$$

で与えられる。ここで、 $\phi_A$ 、 $\phi_B$ はそれぞれ原子核A,Bを中心に持つ原子軌道関数である。これは2 電子の座標の交換に対して対称である。スピンも含めた全波動関数は、一般に、電子の入れ替えに対

<sup>\*&</sup>lt;sup>44</sup> 誘電体中の電気双極子モーメント間の電場を介した相互作用ははるかに強い。 $p = 1 \text{ D} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ に対する相互作用エネルギーは、 $a = 2 \text{ Å} = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ の場合、 $p^2/2\pi\epsilon_0 a^3 = 2.5 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.15 \text{ eV}$ である。



図 20 H<sub>2</sub> 分子のハミルトニアンに含まれる距離 r, R の定義

して反対称でなければならないので、スピン部分の波動関数は  $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$  のように反対称で なければならない。すなわち、式 (4.56) の状態は S = 0 のスピン一重項状態である。これに対して、 空間座標の交換に対して反対称な

$$\Psi_{\rm t}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{\rm A}(\mathbf{r}_1)\phi_{\rm B}(\mathbf{r}_2) - \phi_{\rm A}(\mathbf{r}_2)\phi_{\rm B}(\mathbf{r}_1) \tag{4.57}$$

は*S* = 1 のスピン三重項に対応する。スピン一重項状態と三重項状態のエネルギー差は,二つの原子 核が遠くに離れている極限で

$$E_{\rm s} - E_{\rm t} = 2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \,\phi_{\rm A}(\mathbf{r}_1) \phi_{\rm B}(\mathbf{r}_2) \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\rm A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2\rm B}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) \phi_{\rm B}(\mathbf{r}_1) \phi_{\rm A}(\mathbf{r}_2) \quad (4.58)$$

となる。このエネルギー差は交換相互作用によるものである。

**■ハイゼンベルクハミルトニアン**2電子系のスピンハミルトニアンを作ろう。各電子のスピン演算 子は $S_i^2 = 3/4$ を満たし、2電子の全スピンは

$$S^{2} = (S_{1} + S_{2})^{2} = \frac{3}{2} + 2S_{1} \cdot S_{2}$$
(4.59)

を満たす。したがって、スピン一重項状態 (S = 0) では $S_1 \cdot S_2 = -3/4$ 、スピン三重項状態 (S = 1) では $S_1 \cdot S_2 = +1/4$ である。\*<sup>45</sup>したがって、

$$H^{\rm spin} = \frac{1}{4}(E_{\rm s} + 3E_{\rm t}) - (E_{\rm s} - E_{\rm t})S_1 \cdot S_2$$
(4.60)

としておけば正しいハミルトニアンとなっていることがわかる。この式の第二項がスピンに依存する 項で,これを

$$H^{\rm ex} = -JS_1 \cdot S_2 \tag{4.61}$$

と書き直したのが、ハイゼンベルクハミルトニアンである。

#### 4.3.4 反強磁性とフェリ磁性

交換相互作用がスピンの向きをそろえるように *J* > 0 となっていれば,既に述べたような強磁性が 発現する。これに対して, *J* < 0 の場合には隣り合う磁性イオンのスピンが互いに反平行に配列し,

<sup>\*&</sup>lt;sup>45</sup> このような理論展開を使わなくとも、スピン一重項状態で $S_1 \cdot S_2 = -3/4$ 、スピン三重項状態で $S_1 \cdot S_2 = +1/4$ となる ことは直接的に示すことができるが、これは少々手強い演習問題である。ガシオロウィッツの「量子力学 I」などを参 照のこと。

これが完全に打ち消しあって磁化が0になることがある。これを反強磁性 (antiferromagnetism) という。

磁鉄鉱 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)では,隣接する Fe イオン同士の間に反磁性的な(すなわち J < 0の) 交換相互作用が働く。しかし,磁鉄鉱は転移温度(キュリー温度)以下で自発磁化を示す。これは, 磁鉄鉱中(スピネル構造)の Fe イオンが二種類あり,スピネル構造を構成する一方の副格子 A に Fe<sup>3+</sup> イオンが,もう一方の副格子 B にこれと同数の Fe<sup>3+</sup> イオンと Fe<sup>2+</sup> イオンが入るという特殊な 結晶構造をとっているためである。反磁性的相互作用のために,A 副格子のイオンと B 副格子のイ オンとは互いに逆向きのスピン配列をとり,その結果,Fe<sup>3+</sup> イオンの磁気モーメントは完全に打ち消 しあうものの,Fe<sup>2+</sup> イオンの磁気モーメントが残るために磁化が生じるのである。このような性質 をフェリ磁性 (ferrimagnetism) という。フェリ磁性体としては,MO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M は Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd などの 2 価のイオン)で表されるフェライトがよく知られている。

フェリ磁性体の振る舞いを平均場近似を使って議論しよう。交換相互作用が最近接の隣接イオン間 のみで働くとすると、各副格子上の磁性イオンの感じる交換磁場は

$$B_{\rm A}^{\rm ex} = -\lambda' M_{\rm B} \tag{4.62a}$$

$$B_{\rm B}^{\rm ex} = -\lambda' M_{\rm A} \tag{4.62b}$$

と表せる。ここで, *B*<sup>ex</sup><sub>A</sub> は副格子 A のイオンの感じる交換磁場, *M*<sub>B</sub> は副格子 B のイオンの作る磁化 である。右辺の負号は交換相互作用が反磁性的であることを表している。外部磁場 *B* のもとでは

$$M_{\rm A} = \frac{C_{\rm A}}{T} \left( B - \lambda' M_{\rm B} \right) \tag{4.63a}$$

$$M_{\rm B} = \frac{C_{\rm B}}{T} \left( B - \lambda' M_{\rm A} \right) \tag{4.63b}$$

となるはずである。ここで, *C*<sub>A</sub>, *C*<sub>B</sub> は, 副格子 A, B それぞれのキュリー定数である。これを M に ついて整理すると

$$TM_{\rm A} + \lambda' C_{\rm A} M_{\rm B} = C_{\rm A} B \tag{4.64a}$$

$$\lambda' C_{\rm B} M_{\rm A} + T M_{\rm B} = C_{\rm B} B \tag{4.64b}$$

が得られる。これが $M_{\rm A} = M_{\rm B} = 0$ 以外の解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} T & \lambda' C_{\rm A} \\ \lambda' C_{\rm B} & T \end{vmatrix} = 0 \tag{4.65}$$

である。これより、フェリ磁性体のキュリー温度、

$$T_{\rm C} = \lambda' (C_{\rm A} C_{\rm B})^{1/2} \tag{4.66}$$

が得られる。T<sub>C</sub>以上の温度での磁化率の大きさは式 (4.63a), (4.63b) を解くことで得られ,

$$\chi^{\rm m} = \frac{M_{\rm A} + M_{\rm B}}{B} = \frac{(C_{\rm A} + C_{\rm B})T - 2\lambda' C_{\rm A} C_{\rm B}}{T^2 - T_{\rm C}^2}$$
(4.67)

となる。

反強磁性は、二つの副格子が同一になったフェリ磁性の特殊な極限と考えることができる。反強磁 性体で磁気的無秩序状態(常磁性相)から磁気的秩序状態(反強磁性相)への転移が起きる温度を **ネール温度 (Néel temperature)** という。ネール温度は、式 (4.66) で  $C_{\rm A} = C_{\rm B}$  とすれば得られ、

$$T_{\rm N} = \lambda' C \tag{4.68}$$

である。 $T > T_N$ の常磁性相での磁化率は、式 (4.67) より、

$$\chi^{\rm m} = \frac{2CT - 2\lambda'C^2}{T^2 - (\lambda'C)^2} = \frac{2C}{T + \lambda'C} = \frac{C'}{T + T_{\rm N}}$$
(4.69)

と得られる。実際には、反強磁性体の常磁性相(T > T<sub>N</sub>)の磁化率は

$$\chi^{\rm m} = \frac{C'}{T+\theta} \tag{4.70}$$

の形をしていることが実験からあきらかになっている。 $\theta \ge T_N$ の違いは、第二近接との相互作用を 考慮することで説明でき、

$$\frac{\theta}{T_{\rm N}} = \frac{\lambda' + \nu}{\lambda' - \nu} \tag{4.71}$$

となる。ここで、 $\nu$ は第二近接にあたる自分の副格子内での交換相互作用を記述するパラメータである。 $T < T_N$ の反強磁性相での磁化率は、反強磁性的相互作用が熱擾乱による常磁性効果を抑圧するため、常磁性相の磁化率を外挿した曲線よりも小さくなる。この領域での磁化率は、磁場が磁気モーメントの軸に平行な場合と垂直な場合で異なる。平行な場合は、T = 0で $\chi_{\parallel}^{m} = 0$ で、温度上昇とともに単調に増加して $T = T_N$ で常磁性相の磁化率に接続する。垂直な場合の磁化率 $\chi_{\perp}^{m}$ は温度に依存せず、ほぼ一定値となる。

目次

0	はし	うめに 1
	0.1 講義	<b>튆の目標</b>
	0.2 教科	書・参考書
	0.3 講義	<b>튆の概要と進め方</b>
1	電場	易,磁場,電磁波(光) 3
	1.1 マク	7スウェル方程式
	1.1.1	数学的準備—ベクトル場の発散と回転 3
	1.1.2	マクスウェル方程式
	1.2 真雪	空中の電磁波・光
	1.3 光の	D強度・エネルギー・パワー8
2	誘電	<b>፪物性</b> 8
	2.1 物質	<b>賃の電場に対する応答の物理的起源8</b>
	2.1.1	原子, 分子の双極子モーメント 9
	原子0	O分極(古典的取り扱い)9
	極性分	}子の分極
	2.1.2	巨視的電気分極
	2.1.3	誘電体の例—キャパシタ 11
	2.2 巨袍	見的分極と微視的分極
	2.2.1	巨視的電場と局所電場
	2.2.2	感受率と分極率
	2.3 交济	<b>笟電場に対する応答</b>
	2.4 各種	重の誘電特性
	2.4.1	
	2.4.2	和話電性     18     18
	243	金融
	2.1.3	「 「 雷 动 単 20 20 20 20 20 20 20 20 20 20
	2.4.4	工电观术
3	光物	21
	3.1 物質	<b>賃中の光</b>
	3.1.1	透明媒質中の光の伝搬
	3.1.2	吸収媒質中の光の伝搬―複素誘電率と複素屈折率
	3.2 光学	25数と光学スペクトル
	3.2.1	透過率と吸収係数
	3.2.2	反射率
	3.3 光牧	が 加性の古典論 27
	331	27 双極子分散(ローレンツモデル) 27
	332	(1) アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・ア
	3.5.2 3.4 半斑	「日田(イソ))による25歳(イル・)(ビノル) ····································
	2/1	7日の十口英間
	347	ノエルトシ奥亚律
	J.4.∠ 2.4.2	11日上117円パトルドーノン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	5.4.5 2.4.4	<ul> <li>十口央</li> <li>市による</li> <li>初日</li> <li>第二人</li> <li>第二人</li></ul>
	3.4.4	ガロこへハクドル暗
	3.5 彻算	
	3.5.1	
	1 電子	・(水종様) 原士の軌迫関数と重于数 33

1 電子原子の光学遷移	35
3.5.2 分子の光スペクトル	36
分子の電子スペクトル	36
分子の振動スペクトル	39
3.5.3 固体の光スペクトル	41
半導体結晶の電子スペクトル....................................	41
メゾスコピック半導体の光スペクトル	43
励起子	45
固体中のフォノン	46
4 磁気物性	49
4.1 磁気モーメントと磁化,磁化率と透磁率	49
4.2 原子の磁気応答	50
4.2.1 原子の磁気モーメント	50
4.2.2 原子の磁気モーメントに起因する常磁性	52
4.2.3 原子の磁気モーメントに起因する反磁性	54
4.3 固体の磁気応答	55
4.3.1 パウリ常磁性	55
4.3.2 強磁性	56
4.3.3 交換相互作用	59
自由電子間の相互作用	59
局在電子間の相互作用	59
ハイゼンベルクハミルトニアン	60
4.3.4 反強磁性とフェリ磁性	60