



## 光と物質の相互作用—II

## 光 と 固 体

尾 中 龍 猛

筑波大学名誉教授

(1987年9月21日受理)

## Interaction of Light with Matter—II

## Light with Solids

Ryumyo ONAKA

Professor Emeritus, Tsukuba University

## 1. はじめに

第1講では、光と物質の相互作用が最も簡単な物質—孤立した原子—の場合を中心に、古典論と量子論においてどのように取り扱われるかを解説した。本稿では、凝縮態の物質、とくに固体について述べたい。もちろん、相互作用の基本には変わりのあるはずはないが、凝縮態では密度が高いために、その中にある原子が光から受ける作用は周囲にある原子の変化から独立しているわけにはいかない。すなわち、入射した光—電磁波—は多くの原子に同時に作用し、それを偏極するので、それらが相互に干渉し合うからである。また凝縮態では、隣接する原子の間で電子が接触、混合して、エネルギー準位は原子・分子のような離散的なものではなく、ある幅に広がっており、いわゆるエネルギー帯構造をしており、一つのエネルギー帯の中で電子は波動として物質中を走り回ることができる。また固体結晶では原子は規則正しく配列して、いわゆる結晶格子を作っているが、その構造には数多くの種類があり、なかには対称性の低いものがある。低対称性の結晶中では、光は複屈折など複雑な伝わり方をする。これは結晶光学の問題であるが、本編では原子論的立場からその原因についても考察したい。

## 2. 屈折率

固体の光学的性質をきめるものは、屈折率と吸収率である。表面における反射率は、これから求めることができる。

静かな水面などでの光の反射や屈折の現象は、古代からよく知られており、アレキサンドリアのヘロン (Heron) は『反射光学』という本を書いている。天動説で有名なプトレマイオス (Ptolemaios Klaudios) は、水面における屈折現象をかなり正確に測定して、入射角と屈折角の関係を定量的に求めているが、正弦法則の発見には至らなかった。正弦法則は、17世紀になってスネル (Snell, sine でなく cosec. を用いた) とデカルト (Descartes) によって発見された。よく知られているように、ある波長  $\lambda$  の光線が媒質 1 から媒質 2 に斜めに入射する場合、入射角  $i$  と屈折角  $r$  との間に

$$\sin i / \sin r = \text{一定} \equiv n_{21} \quad (1)$$

の関係が存在する。 $n_{21}$  は媒質 2 の媒質 1 に対する相対屈折率で、とくに媒質 1 が真空の場合  $n_{21} \equiv n_2$  を絶対屈折率という。

$n_{21}$  は入射角  $i$  が変化しても変わらないが、波長や媒質の温度が変われば変化する量で、とくに波長の変化に対する屈折率の変化を分散 (dispersion) という。分散自身もまた波長に依存する量である。これらの量は、媒質の原子的構造と関係しているので、屈折率の分散、その温度依存性などは、物質研究の重要な情報源となっている。

屈折率の波長依存性は、透明物質では可視領域で一般に短波長ほど屈折率が大きくなっている。これを正常分散という。これに対して、強い吸収のある領域では、逆に短波長に向かって屈折率が減少する場合もある。これは異常分散 (anomalous dispersion) と呼ばれる。

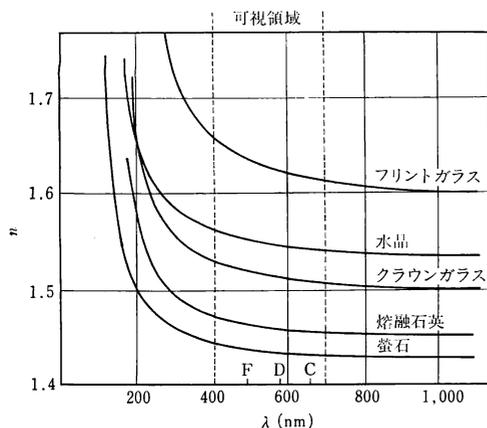


図1 光学材料の屈折率

図1に、よく用いられる光学材料の屈折率の波長依存性を示す。屈折率の変化は波長に対して直線的ではないが、波長領域を可視光に限れば、ほぼ直線的と見なす。フラウンホーファー線の波長 C (=H<sub>α</sub> 656.3 nm), D (=Na 589.3 nm), F (=H<sub>β</sub> 486.1 nm), あるいは D 線の代わりに He の輝線 d (He 587.6 nm) における屈折率を用いて、分散率や逆分散率を示すアッベ数を、

$$\text{平均分散率} \quad \frac{\Delta n}{\Delta \lambda} = \frac{(n_F - n_C)}{(656.3 - 486.1)} \quad (\text{nm}^{-1}) \quad (2)$$

$$\text{アッベ数} \quad \nu_{D,d} = \frac{(n_{D,d} - 1)}{(n_F - n_C)} \quad (3)$$

で定義して用いることがある。光学ガラスでは、 $n_d = 1.4 \sim 1.9$ ,  $\nu_d = 25 \sim 90$  のものが作られている。

屈折率の絶対測定には、測定しようとする物質で三角プリズムをつくり、一つの斜面にある波長の光線を入射させ、他の面から出てくる光線との角、すなわち偏角  $\delta$  を測定する。 $\delta$  は入射角によって変わるが、極小値  $\delta_{\min}$  をもっている。プリズムの頂角を  $\alpha$  とすると、屈折率  $n$  は、

$$n = \sin \{(\alpha + \delta_{\min})/2\} / \sin(\alpha/2) \quad (4)$$

として計算できる。問題は、 $\alpha$  と  $\delta_{\min}$  がいかに正確に測定できるかということである。小数点以下6桁の正確さで屈折率の値を出すためには、これらの角度は秒の程度まで正確に測定できるゴニオメーター(測角器)が必要で、試料はもちろん、装置全体も温度の変化が  $0.1^\circ$  以内に保たなければならない。

プリズムは、ふつう頂角  $60^\circ$  程度であるが、精度の最も高い最適の頂角は

$$\alpha/2 = \sin^{-1}(1 + n^2)^{-1/2} \quad (5)$$

で与えられ、 $n=1.5$  のとき  $\alpha=67^\circ 20'$ ,  $n=2.0$  のとき  $\alpha=53^\circ$  である。屈折率が2以上の物質の場合は、頂角を  $60^\circ$  より小さくしたほうがよい。

### 3. 屈折率と光波の伝播速度

絶対屈折率を定義するのに、スネル・デカルトの法則(1)式の代りに、光波の位相速度  $v_p$  を用いて、

$$n = c/v_p, \quad c: \text{真空中の光速} \quad (6)$$

を用いることができる。この両者が等価であることは、次のようにして証明できる。簡単のため、真空から屈折率  $n$  の媒質の平らな表面へ斜めに平面波が入射した場合を考えよう。図2において、入射角は  $i$ , 屈折角は  $r$  とし、波面はそれぞれの光線に垂直である。入射光線がA点を通過するときの波面は  $AB'$  で、屈折光線がB点を通るとき波面は  $A'B$  である。波面が、 $AB'$  から  $A'B$  に進む時間を  $\Delta t$  とすると、波面の進んだ距離は、真空中では  $\overline{B'B}$  で、屈折率  $n$  の媒質中では  $\overline{AA'}$  である。媒質中で同じ位相面の進む速度—位相速度—を  $v_p$  とすると、

$$\overline{B'B} = c\Delta t, \quad \overline{AA'} = v_p\Delta t$$

であり、 $\overline{B'B} = \overline{AB} \sin i$ ,  $\overline{AA'} = \overline{AB} \sin r$  であるから、

$$\overline{B'B}/\overline{AA'} = \sin i / \sin r = c/v_p \quad (6)$$

となる。この値は、(1)式で  $n$  に等しいので、屈折率  $n$  は、位相速度  $v_p$  が真空中の  $1/n$  になることを意味している。

光の本性について、17世紀にニュートンとホイヘンス(C. Huygens)の間に、粒子か波動かで論争があった。粒子説の根拠となったのは、光の直進性であった。ホイヘンスは、いわゆるホイヘンスの原理を用いて、波動でも直進性が説明できることを示した。一方、ニュートンも薄膜の示す色や、いわゆるニュートン環の研究によ

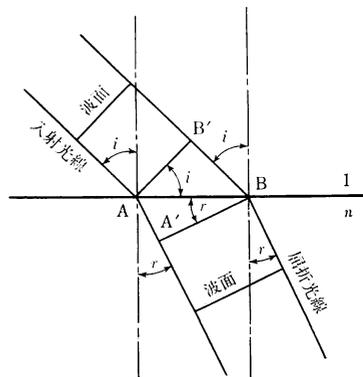


図2 屈折率と光速の関係

て干渉現象も認めていたが、干渉縞のできる理由を彼の著書『光学 Opticks』の中では fit という言葉で説明している。波動説を確定的にしたのは、フーコー (J. B. L. Foucault) による水中での光速の測定で、結果は、水中での光の速度は空気中での速度の約 3/4 であった。この実験で測定された速度は、位相速度  $v_p$  ではなく、エネルギー伝達速度で、これは光波が波束として伝わる時に、その全体の形が移動する速度であって群速度と  $v_g$  とも呼ばれる。  $v_p$  と  $v_g$  との間には

$$v_g = v_p \left\{ 1 - \left( \frac{\lambda}{n} \right) \left( \frac{dn}{d\lambda} \right) \right\}^{-1} \quad (7)$$

の関係である。分数  $dn/d\lambda$  が小さいときは  $v_g \approx v_p$  であるので、フーコーの実験は、  $v_p$  も水中で真空中の速度  $c$  の約 3/4 になって、波動説と一致する。これに対し、物質粒子的な粒子説では、屈折角が入射角より小さいという事実は、水中で粒子の運動量が空気中より大きいことを意味し、実験と逆の結果となる。

では、なぜ屈折率  $n$  の大きいほど位相速度が小さくなるか。媒質中前進する光波は、入射光波と媒質中の電子が、入射電磁場によって揺り動かされ、それによって生じた二次波が合成された結果である。電子の振動の位相は外力より遅れ、外場の振動数がしだいに大きくなって、電子振動子の共鳴振動数に近づくに従って、その遅れは  $\pi/2$  に近づく (第 1 講(28)式)。振動電子は、それと同位相の電磁波を発生し、これが次に送られる入射波として作用するので、位相速度は媒質中の電子密度が高いほど、また共鳴周波数に近づくほど遅れる。屈折率の 2 乗は誘電率  $\epsilon$  に等しいが、これも同様に変化する (第 1 講(82), (83)式)。これが、屈折率の大きい媒質中で光波の位相速度が小さくなる理由である。

#### 4. 屈折率の分散公式

屈折率が光の色 (波長) によって異なる現象をはじめて系統的に研究したのは、ニュートンであったが、屈折率を波長の関数として数式的に表わしたのは、コーシー (A. L. Cauchy) である。彼は、1836 年次の式を与えた。

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (8)$$

$A, B, C$  は物質によってきまる定数である。この式は、図 1 のような透明物質の屈折率をよく表わすことができた。しかし、その後より詳しい測定をすると、この式では短波長領域で実験結果と合わないことが指摘された。

1860~70 年頃、強い吸収のあるガスや溶液の吸収線の両側の波長で、屈折率が不連続に変化し、長波長側の波長での屈折率の値が短波側のそれよりかえって大きい現

象が発見され、異常分散 (anomalous dispersion) と名付けられた。この異常分散を説明するため、1871 年、セルマイヤー (W. Sellmeier) は次の式を提案した。

$$n^2 = 1 + D\lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (9)$$

$\lambda_0$  は吸収線の波長である。さらに吸収線が複数あるときは

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{D_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (10)$$

と拡張された。

しかし、吸収線の部分を分散の大きい分光器で調べて見ると、けっして階段関数的ではなく、連続的な異常分散があることがわかり、ヘルムホルツ (Helmholtz) は 1875 年減衰振動子モデルを用いて次の式を導いた<sup>1)</sup>。

$$n^2(\lambda) - k^2(\lambda) = 1 - P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + \alpha^2 \lambda^2} \\ 2n(\lambda)k(\lambda) = Q \frac{\alpha \lambda^5}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + \alpha^2 \lambda^2} \quad (11)$$

$P, Q, \alpha$  はすべて振動子の性質を示す定数で、2 種の光学定数  $n, k$  が用いられていることは、複素屈折率

$$\tilde{n} = n + ik \quad (12)$$

を暗示している。

複素屈折率の意味は、電磁場の基礎方程式がマクスウェル (C. Maxwell) によって作られた結果、明確になった。非磁性物質中では (第 1 講と多少重複するが)

$$\frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{H} \quad (\text{a}), \quad \text{div } \mathbf{E} = 0 \quad (\text{b})$$

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \text{rot } \mathbf{E} \quad (\text{c}), \quad \text{div } \mathbf{H} = 0 \quad (\text{d})$$

(13)

で与えられる。 $\epsilon$  は誘電率、 $\sigma$  は電導率で、等方性媒質中では、ともにスカラー量である。 $\mathbf{H}$  を消去すると、

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (14)$$

という波動方程式を得る。時間的変化として  $\exp(-i\omega t)$  の形を仮定すると、解として

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (15)$$

を得る。ここで  $\mathbf{q}$  は波動ベクトルで、

$$\mathbf{q}^2 = (\omega/c)^2 \{ \epsilon + i(4\pi\sigma/\omega) \} \equiv (\omega/c)^2 \tilde{\epsilon} \quad (16)$$

である。 $\epsilon, \mathbf{q}$  の上につけた  $\sim$  印は複素量であることを示す。複素屈折率  $\tilde{n}$  を、

$$\tilde{q} = (\omega/c) \tilde{n} \equiv (\omega/c)(n + ik) \quad (17)$$

として定義すると、

$$\epsilon_1 \equiv \text{Re } \tilde{\epsilon} = (n^2 - k^2) \\ \epsilon_2 \equiv \text{Im } \tilde{\epsilon} = 2nk = 4\pi\sigma/\omega \quad (18)$$

となる。また  $x$  方向に進行する光 (電磁波) の電界は

$$\mathbf{E}(x, t) = \mathbf{E}_0 \exp\{-(\omega/c)kx\} \exp i\{(\omega/c)nx - \omega t\} \quad (19)$$

と書かれる。光の強度は  $|\mathbf{E}|^2$  に比例するので、

$$I(x) = I_0 \exp\{-(2\omega k/c)x\} \quad (20)$$

の形で減衰する。したがって、媒質の吸収係数  $\mu$  は

$$\mu = 2\omega k/c \quad (21)$$

となる。

$n, k$  は光学定数と呼ばれ、 $n$  を屈折率、 $k$  を減衰係数 (extinction coefficient) と呼ぶ場合もある。 $\omega/c$  は真空中の光の波長の逆数であるから、 $n$  は媒質中での光の波長が  $\lambda_{vac}/n$  になることを意味し、あるいは媒質中の位相速度が  $1/n$  になるといってもよい。また  $k$  は

$$\mu = (4\pi/\lambda_{vac})k \quad (22)$$

によって、実測できる吸収係数  $\mu$  と結ばれている。

### 5. クラマース・クローニッヒ関係式

複素誘電率の実数部  $\varepsilon_1$  と虚数部  $\varepsilon_2$ 、あるいは複素屈折率の実数部  $n$  と虚数部  $k$  とはそれぞれ独立に周波数  $\omega$  の関数である。ところが完全に独立かというところでもない。これらは一つの関係式、周波数の全域にわたって積分されたものではある関係式で結ばれている。これがクラマース・クローニッヒの分散公式と呼ばれるものである。1926年、クローニッヒ (R. Kronig) はX線に対する分散公式を提案<sup>2)</sup>、翌年クラマース (H. A. Kramers) は、これが因果律に基づくものであることを示した<sup>3)</sup>。分散公式は  $\varepsilon_1 (=n^2 - k^2)$  と  $\varepsilon_2 (=2nk)$  との間関係式として与えられていたが、トール (J. S. Toll) は<sup>4)</sup>、さらに同様な関係式が複素数で表わされる光学定数  $\tilde{n} = n + ik$  の  $n$  と  $k$  の間や位相を含んだ振幅反射率  $\tilde{r} = \rho e^{i\theta}$  ( $\rho, \theta$  は実数) で  $(\ln \rho)$  と  $\theta$  の間にも成立しうること示した。

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

$$\tilde{n} = n + ik$$

$$(\ln \tilde{r}) = \ln \rho + i\theta \quad (23)$$

複素数で表わされるこれらの量の実数部と虚数部はともに光の周波数  $\omega$  の関数であり、ある角周波数  $\omega$  に対する値は互いに独立である。しかし、 $\omega$  の可能な範囲全体 ( $-\infty < \omega < \infty$ ) にわたって積分された値は独立ではない。 $\tilde{\varepsilon}$  を例として、これが因果律から導かれることを示そう。

誘電率  $\varepsilon$  は、電束密度  $\mathbf{D}$  と電界  $\mathbf{E}$  の間の一次比例関係を仮定し、その比例係数として、すなわち

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (24)$$

で定義されている。ところで、 $\mathbf{D}$  も  $\mathbf{E}$  も場所  $\mathbf{r}$  と時刻  $t$  の関数である。ところが、 $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}$  は時刻  $t$  に関して

は必ずしも同じでない。 $\mathbf{D}$  は  $\mathbf{E}$  を原因として生じた偏極  $\mathbf{P}$  と  $\mathbf{E}$  の和として作られるが ( $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ )、 $\mathbf{P}$  には過去の  $\mathbf{E}$  によって生じた部分が含まれている。

一般に、原因  $f$  と結果  $X$  との間に

$$X(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') f(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt' \quad (25)$$

の関係があるとき、 $G$  を応答関数という。いまの場合、 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{D}$  では同じ位置を考えているので、

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G(t - t') \quad (26)$$

であり、

$$\mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t - t') \mathbf{E}(t') dt' \quad (27)$$

である。結果は原因があって初めて生じるという因果関係から、物理的には原因は過去の時点のものに限られるので

$$G(t - t') = 0 \quad t < t' \quad (28)$$

でなければならない。これが因果律の物理的表現である。

周波数  $\omega$  の関数とする  $\mathbf{D}(\omega)$ 、 $\mathbf{E}(\omega)$  は  $\mathbf{D}(t)$ 、 $\mathbf{E}(t)$  をフーリエ変換して得られる。そこで  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  を

$$\tilde{\mathbf{D}}(\omega) = \tilde{\varepsilon}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega) \quad (29)$$

で定義する。ただし

$$\tilde{\mathbf{D}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{D}(t) \exp(i\omega t) dt$$

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t') \exp(i\omega t') dt' \quad (30)$$

である。これに(27)式を代入すると

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{D}}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(t - t') \tilde{\mathbf{E}}(t') \\ &\quad \times \exp\{i\omega(t - t')\} \exp(i\omega t') dt' dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(t - t') \exp\{i\omega(t - t')\} dt \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\omega) \end{aligned} \quad (31)$$

となるので

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(t - t') \exp\{i\omega(t - t')\} dt \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(i\omega t) dt \end{aligned} \quad (32)$$

を得る。またこの逆変換は

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (33)$$

である。

いままで変数  $\omega$  は実数と考えてきたが、さらにこれを解析接続によって  $\omega$  の複素平面上に拡張する。このとき、因果律(28)式は、(33)式で  $\omega$  の積分範囲を複素平面の上半分を回る閉曲線積分に直したとき、そのなかのすべて

の点で,  $\varepsilon(\omega)$  が正則であるということと等価である.

複素関数論によれば, コーシー (Cauchy) の定理によつて, 複素面上で  $z=a$  の点以外で正則な関数  $f(z)$  ( $z-a$ ) を閉曲線  $C$  上で積分すると,

$$\oint_C \frac{f(z)}{z-a} dz = 2\pi i f(a) \times \begin{cases} 1 & a \text{ が } C \text{ の中にあるとき} \\ 1/2 & a \text{ が } C \text{ の上にあるとき} \\ 0 & a \text{ が } C \text{ の外にあるとき} \end{cases} \quad (34)$$

となる. したがって, 閉曲線上では

$$f(\zeta) = \frac{1}{\pi i} P \oint_C \frac{f(z)}{z-\zeta} dz \quad (35)$$

と書くこともできる. ここで,  $z=x+iy$ ,  $\zeta=\xi+i\eta$  と書かれる複素数であり,  $P$  は主値をとることを意味している. とくに,  $f(z)=u+iv$  とすると, 実軸の上では,

$$u(\xi, 0) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v(x, 0)}{x-\xi} dx$$

$$v(\xi, 0) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{u(x, 0)}{x-\xi} dx \quad (36)$$

となる. (36) 式は,  $u, v$  間のヒルバート変換と呼ばれている.

$\varepsilon(\omega)$  は  $\omega$  の複素平面の上半分で, 因果律によって正則であるので, ヒルバート変換が適用できる. いま  $u = \varepsilon_1 - 1$ ,  $v = \varepsilon_2$  とおくと,

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (37)$$

となる. 磁界の作用がなければ, 時間反転に対して  $\varepsilon$  は不変であるから,

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(-\omega) &= \varepsilon^*(\omega) \\ \text{あるいは } \varepsilon_1(-\omega) &= \varepsilon_1(\omega), \quad \varepsilon_2(-\omega) = -\varepsilon_2(\omega) \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

であるので,  $\varepsilon_1$  は  $\omega$  に対して偶関数,  $\varepsilon_2$  は奇関数である. したがって,

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (39)$$

を得る. (39) 式は誘電率の実数部と虚数部の間のクラマース・クロネニッヒ関係式と呼ばれる.

$\omega$  の複素平面の上半分で正則であるという条件は,  $\varepsilon$  だけでなく, その平方根の  $\tilde{n}$  についても成立する. したがって,  $\tilde{n}$  の実数部  $n$  と虚数部  $k$  との間にも, 同じようなクラマース・クロネニッヒ関係式

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (40)$$

が成立する.

垂直入射の場合の反射率  $R$  は実測できるが,

$$R = |\tilde{r}|^2 = |(\tilde{n} - 1)/(\tilde{n} + 1)|^2 \quad (41)$$

である. 振幅反射率  $\tilde{r}$  を

$$\left. \begin{aligned} \tilde{r} &= \rho \exp(i\theta) \\ \text{あるいは, } \ln \tilde{r} &= \ln \rho + i\theta \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

と書くと,  $(\ln \rho)$  と  $\theta$  との間にもクラマース・クロネニッヒ関係が存在し,

$$\theta(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln \rho(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (43)$$

である.  $\rho = \sqrt{R}$  であるので実測できる  $R$  のスペクトルを可能な限り広い範囲にわたって測定し,  $\ln \rho$  から上の関係式を用いて  $\theta(\omega)$  を求めると, 次の公式によって光学定数  $n(\omega)$ ,  $k(\omega)$  が計算できる.

$$n = (1 - \rho^2)/(\rho^2 - 2\rho \cos \theta + 1)$$

$$k = -\{\rho^2(n+1) + (n-1)\} \tan \theta / (1 - \rho^2) \quad (44)$$

これからさらに,  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ ,  $\varepsilon_2 = 2nk$  によって,  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  のスペクトルが得られる.

クラマース・クロネニッヒ関係は因果律と密接に関係している. これをツール (J. S. Toll) の考え方によって物理的に説明して見よう.  $\mathbf{D}(t)$  と  $\mathbf{E}(t')$  の関係で  $\mathbf{D}(t)$  を決めているのは, それ以前の  $\mathbf{E}(t')$  であって, 将来の  $\mathbf{E}(t')$  は関係しないというのが因果律である. この要請は, フーリエ変換された  $\mathbf{E}(\omega), \mathbf{D}(\omega), \varepsilon(\omega)$  にも条件をつける. すなわち,  $t > 0$  でのみ  $\mathbf{E}(t)$  が存在すると,  $\mathbf{D}(t)$  は  $t < 0$  でゼロでなければならない. この結果,  $\varepsilon(\omega)$  のスペクトルのなかから, ある一つの周波数  $\omega_0$  の成分を引き抜いたとすると,

$$\mathbf{D}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t) dt \quad (45)$$

であるから,  $\mathbf{D}(t)$  の中から  $\varepsilon(\omega_0) \mathbf{E}(\omega_0) \exp(-i\omega_0 t)$  が欠如する. この成分は  $-\infty < t < \infty$  の範囲に広がっている.  $t < 0$  の領域では,  $\mathbf{D}(t)$  として, その符号の逆になった成分ができることになる. 因果律を保つためには,  $\omega_0$  以外の成分の位相を少しずつ変化させて, 新しくできた成分を打ち消さねばならない. すなわち, 引き抜いた  $\varepsilon(\omega_0)$  を実数とすると,  $\omega_0$  以外の点で  $\varepsilon$  の虚数部が変化する. これがクラマース・クロネニッヒ関係式が存在しなければならない理由である.

## 6. 屈折率と基礎吸収の関係の実例

前章で述べたように, 誘電率の実数部と虚数部,  $\varepsilon_1$  と  $\varepsilon_2$  の間や, 複素屈折率の実数部と虚数部,  $n$  と  $k$  の間は

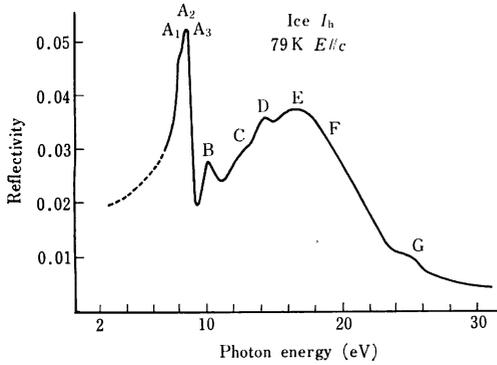


図3 結晶水の垂直反射率 (Seki ら)

クラマース・クローニッヒ関係式によって結ばれている。したがって、 $\epsilon_1(\omega)$ の原因を  $\epsilon_2$  のスペクトルに、 $n(\omega)$ の原因を  $k$  のスペクトルに求めることができる。光学材料として用いられる物質は、多くは可視域で無色透明であるが、多くは 6 eV 以上の高エネルギー領域すなわち真空紫外領域に強い吸収帯をもっており、その吸収係数は  $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$  に達している。このように強い吸収のある領域で吸収スペクトルを測定するには、20~50 nm 程度の厚さの薄膜試料を用いる必要があり、試料の製作は容易ではない。多くは蒸着法によって作られるが、作られた試料がバルクの物質の性質を正しく表わしているかどうかも疑わしい。この欠点を避けるため清浄面での垂直反射率  $R(\omega)$  を測定し、(41)~(44)式までのところで述べられた原理を用いて光学定数  $n, k$  を計算し、さらに  $\epsilon_1, \epsilon_2$  のスペクトルを測定している。実例として、Seki らによって測定された氷の垂直反射率 (図

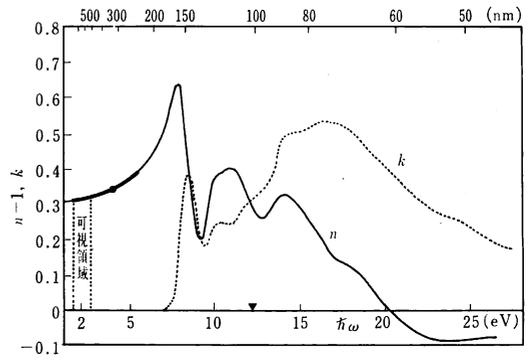


図4 結晶水の  $n$  と  $k$

3)<sup>6)</sup> から計算された氷の  $n, k$  のスペクトルを図4に示す。 $\epsilon_2$  のスペクトルは比較的正直に吸収の原因となった電子遷移の形を示しており、物性研究に重要な手がかりを与えている。これに対し、 $k$  のスペクトルは屈折率の原因を知るのに都合がよい。図4に示された紫外部における氷の屈折率 (濃い実線の部分) は著者自身による実測値であるが、これによって紫外部の分散が明らかとなったものである。●印のついた 300 nm (4 eV) 付近の屈折率の分散の原因を単一振動子モデルを用いて計算すると、 $\hbar\omega_0$  の値は 12.3 eV (図中▼印) となった。この点は  $k(\omega)/\{(\hbar\omega)^2 - 4^2\}$  のスペクトルの重心の位置に近く、クラマース・クローニッヒ関係式の正しいことを実証した。

固体の基礎吸収には、電子遷移のほか、イオンの振動によるものや双極子の回転によるものがある。波長の広い範囲にわたって、 $n^2$  の変化を示すと、図5のように

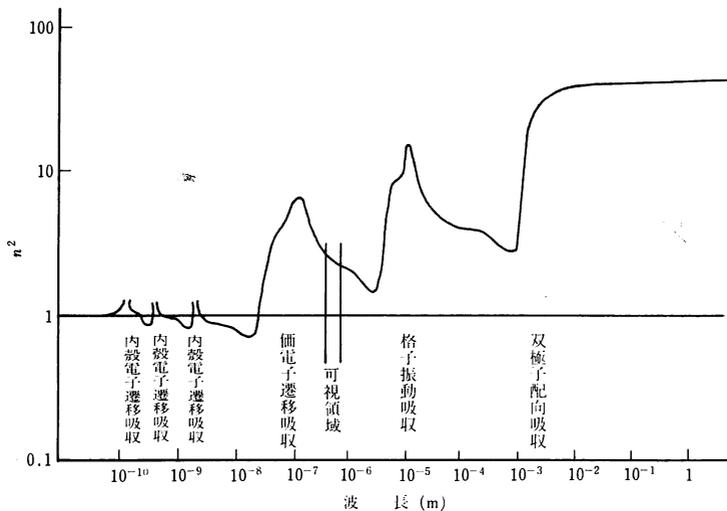


図5 広い範囲における  $n^2$  の変化

なる。それぞれの吸収のところで異常分散を示し、その中間では正常分散を示している。

## 7. 固体の誘電率

誘電率  $\epsilon$  は電束密度  $\mathbf{D}$  と電界強度  $\mathbf{E}$  の比として定義された巨視的な物理量である。電界強度  $\mathbf{E}$  は試料の中で荷電粒子を巨視的に動かしたときの平均的な力で定義される。 $\mathbf{D}$  は媒質中の電界  $\mathbf{E}$  のほかに、電界によって作られた偏極  $\mathbf{P}$  による場が加わり、ガウス単位系では、

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (46)$$

である。ところで、媒質中の個々の原子に作用する電界  $\mathbf{E}_{loc}$  は  $\mathbf{E}$  とは違う。電界  $\mathbf{E}$  は外から加えられた電界  $\mathbf{E}_0$  と試料の外側表面に生じた電荷による電界  $\mathbf{E}_1$  の和である。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \quad (47)$$

一方、媒質中の内部で見られる偏極による電界には、考えている点の周りに小さい球形の空洞を作ったものと考えて、その空洞の表面に現われる電荷による電界  $\mathbf{E}_2$ 、空洞の内部に含まれる原子による電界  $\mathbf{E}_3$  とが考えられる。そしてこれらの総和が  $\mathbf{E}_{loc}$  になる。等方物質では、対称性から  $\mathbf{E}_3$  はゼロになる。また  $\mathbf{E}_2$  は球面上の電荷によるものを積分すると  $(4\pi/3)\mathbf{P}$  となるので、結局

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (48)$$

を得る<sup>7)</sup>。等方物質でない場合、 $\mathbf{E}_3$  はゼロでなくなるので(48)式とは違ってくる。(48)式はローレンツによって計算されたものでローレンツ局所場と呼ばれる。 $\mathbf{E}_3 \neq 0$  の場合の例としては、双極子能率をもつ分子結晶の場合がオンサーガー (Onsager) によって取り扱われている<sup>8)</sup>。

ローレンツ局所場理論が適用される場合は、

$$\mathbf{P} = \sum_j N_j \alpha_j \left\{ \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right\} \quad (49)$$

となる。ここで  $N_j$  は  $j$  原子の密度、 $\alpha_j$  は  $j$  原子の偏極率である。この式を変形して

$$\mathbf{P} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \right\} = \sum_j N_j \alpha_j \mathbf{E} \quad (50)$$

あるいは  $\mathbf{P} = (\sum_j N_j \alpha_j) \mathbf{E} / \{ 1 - (4\pi/3) \sum_j N_j \alpha_j \}$

を得る。さらに、

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \\ &= \mathbf{E} \left[ 1 + 4\pi \left( \sum_j N_j \alpha_j \right) / \left\{ 1 - (4\pi/3) \sum_j N_j \alpha_j \right\} \right] \\ &= \epsilon \mathbf{E} \end{aligned} \quad (51)$$

であるから

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (52)$$

を得る。この式はクラウジウス・モソッティ (Clausius-Mossotti) の関係式と呼ばれる。とくに光学領域では  $\epsilon = n^2$  が成り立つので

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (53)$$

となる。この式はローレンツ (H. A. Lorentz) とローレンツ (L. Lorenz) によって独立に導かれたので、ローレンツ・ローレンツの式と呼ばれる。

## 8. 誘電率の対称性

前に述べたように、等方性物質では、誘電率  $\epsilon$  はスカラー量で電気ベクトルの方向に依存しない。しかし、結晶中などでは、その対称性が低いとそれを反映して  $\epsilon$  も方向によって種々の値をとる。定義式

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (54)$$

で、 $\mathbf{D}$  も  $\mathbf{E}$  も物理的に測定できる量で、しかも極性ベクトル量であり3次元空間ではそれぞれ3個の成分をもっている。したがって、この式は、一般的に

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (55)$$

と書くことができる。すなわち、 $\epsilon$  は2階のテンソル量となる。

透明な媒質の中では電磁波の強度は変化しない。このときは電磁波のエネルギ密度が保存される。このことは、誘電率テンソルにエルミートの性質をもつことを要請する。これを具体的に示せば、その成分の間に

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \bar{\epsilon}_{ji}^* \quad (56)$$

の関係があることである。 $\bar{\epsilon}_{ij}$  を実数部と虚数部に分ければ

$$\begin{aligned} (\text{Re } \bar{\epsilon})_{ij} &= (\text{Re } \bar{\epsilon})_{ji} \\ (\text{Im } \bar{\epsilon})_{ij} &= -(\text{Im } \bar{\epsilon})_{ji} \end{aligned} \quad (57)$$

である。すなわち、実数部は対称テンソル、虚数部は反対称テンソルである。反対称テンソルの成分は媒質の旋光性の原因となるが、ここでは、紙数の関係で話を対称テンソルである実数部に限定する。

対称テンソルは、一次変換で対角化できる。すなわち、適当な座標軸 ( $x', y', z'$ ) を選べば、

$$\begin{pmatrix} D_{x'} \\ D_{y'} \\ D_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon^{(x')} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{(y')} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{(z')} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \\ E_{z'} \end{pmatrix} \quad (58)$$

となる。  $x', y', z'$  は結晶の電気的主軸と呼ばれる。さらに  $\varepsilon^{(x')}, \varepsilon^{(y')}, \varepsilon^{(z')}$  がすべて等しい場合もあり、二つだけ等しい場合もある。光学的には  $\varepsilon = n^2$  であるので、 $\varepsilon$  の関係はすぐに結晶の光学的性質に反映する。  $\varepsilon^{(x')}, \varepsilon^{(y')}, \varepsilon^{(z')}$  あるいは  $n_{x'}, n_{y'}, n_{z'}$  がすべて等しいときは等軸結晶で、2個が等しいときは1軸性結晶、すべて異なるときは2軸性結晶といわれる。

異方性媒質中の光波について重要なことは、波面の法線  $\mathbf{n}$  とエネルギーの流れを示すポインティングベクトル  $\mathbf{S}$  の方向が必ずしも一致しないということである。前者は  $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{H}$  に垂直であり、後者は  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{H}$  に垂直である。すなわち、

$$\mathbf{D} = [\mathbf{H} \times \mathbf{n}], \quad \mathbf{H} = [\mathbf{n} \times \mathbf{E}] \quad (59)$$

$$\mathbf{S} = (c/4\pi)[\mathbf{E} \times \mathbf{H}] \quad (60)$$

である。  $\mathbf{n}$  には波動ベクトル  $\mathbf{k}$  との間に、

$$\mathbf{k} = (\omega/c)\mathbf{n} \quad (61)$$

の関係があるので、  $\mathbf{n}$  の大きさは屈折率  $n$  (波面の速度が真空中の光速の  $1/n$  になる) と等しい。(59)式は

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \mathbf{n} \times [\mathbf{E} \times \mathbf{n}] \\ &= n^2 \mathbf{E} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})\mathbf{n} \end{aligned} \quad (62)$$

と変形されるので

$$D_i \equiv \varepsilon_{ik} E_k = n^2 E_i - n_i n_k E_k \quad (63)$$

となる。ここで用いられた添字はいわゆるダミー添字で、一つの項の中に同じ添字が2個あるときは、その添字の可能な数について和をとるものと約束しておく。(63)式を変形すれば、

$$(n^2 \delta_{ik} - n_i n_k - \varepsilon_{ik}) E_k = 0 \quad (64)$$

という3個の同次方程式を得るので、すべての  $E_k$  がゼロである場合を除いて、行列式

$$|n^2 \delta_{ik} - n_i n_k - \varepsilon_{ik}| = 0 \quad (65)$$

が成立する。これを整理すると<sup>9)</sup>

$$\begin{aligned} n^2(\varepsilon^{(x')} n_x^2 + \varepsilon^{(y')} n_y^2 + \varepsilon^{(z')} n_z^2) - [n_x^2 \varepsilon^{(x')}(\varepsilon^{(y')} + \varepsilon^{(z')}) \\ + n_y^2 \varepsilon^{(y')}(\varepsilon^{(x')} + \varepsilon^{(z')}) + n_z^2 \varepsilon^{(z')}(\varepsilon^{(x')} + \varepsilon^{(y')})] \\ + \varepsilon^{(x')} \varepsilon^{(y')} \varepsilon^{(z')} = 0 \end{aligned} \quad (66)$$

となる。  $\varepsilon^{(x')}, \varepsilon^{(y')}, \varepsilon^{(z')}$  は電気的主軸に対する値で、簡単のためプライムを略した。(66)式はフレネル (Fresnel) の方程式と呼ばれ、これから種々の異方性結晶の光学的性質を表わす公式が得られる。

$\mathbf{n}$  は波面に垂直の方向を向くがエネルギーの流れ  $\mathbf{S}$  は別である。この方向のベクトル  $\mathbf{s}$  を(59)式と類似な式

$$\mathbf{H} = [\mathbf{s} \times \mathbf{D}], \quad \mathbf{E} = [-\mathbf{s} \times \mathbf{H}] \quad (67)$$

で定義すると、  $\varepsilon_{ik}$  に対応して  $(\varepsilon^{-1})_{ik}$  に関する式を得る。

$$E_i = (\varepsilon^{-1})_{ik} D_k \quad (68)$$

$$\left( \frac{1}{n^2} \delta_{ik} - (\varepsilon^{-1})_{ik} \right) D_k = 0 \quad (69)$$

この式から、  $\varepsilon_{ik}^{-1}$  に対する楕円体

$$x^2/\varepsilon^{(x')} + y^2/\varepsilon^{(y')} + z^2/\varepsilon^{(z')} = 1 \quad (70)$$

を作ると、いろいろな光学的性質が図示できる。すなわち、この楕円体の中心から任意の方向に波面法線  $\mathbf{n}$  を引き、中心を通り  $\mathbf{n}$  に垂直な面で楕円体を切ると、その切口は楕円を描き、その長軸と短軸は結晶中で可能な光線の偏りの方向とその偏りの光に対する屈折率を与える。(70)式で表わされる楕円体を屈折率楕円体という。

$\varepsilon^{(x')}, \varepsilon^{(y')}, \varepsilon^{(z')}$  のうち1個が違い、他の2個が等しいとき結晶は1軸性結晶という。いま

$$\varepsilon^{(x')} = \varepsilon^{(y')} = \varepsilon_{\perp}, \quad \varepsilon^{(z')} = \varepsilon_{\parallel} \quad (71)$$

とすると、フレネルの方程式から

$$n^2 = \varepsilon_{\perp} \quad (72)$$

$$n_x^2/\varepsilon_{\perp} + (n_x^2 + n_y^2)/\varepsilon_{\parallel} = 1 \quad (73)$$

を得る。(72)式は常光線を表わし、屈折率は光線の方向によらない。(73)式は異常光線を表わし、屈折率は  $\mathbf{n}$  と  $z$  軸の間の角  $\theta$  によって変わる。

$$1/n^2 = \sin^2 \theta / \varepsilon_{\parallel} + \cos^2 \theta / \varepsilon_{\perp} \quad (74)$$

一軸性結晶中では、上記の  $z$  軸方向に光が進む場合は屈折率は偏りによらないが、それ以外の方向に進むときは屈折率の異なる二つの光線に分かれる。これが複屈折の現象である。たとえば  $x$  軸に沿って進む光では、偏りが  $y$  方向の屈折率は常光線と同じで  $\sqrt{\varepsilon_{\perp}}$  であるが、  $z$  軸方向の偏光では  $\sqrt{\varepsilon_{\parallel}}$  である。たとえば結晶水晶では、  $z$  軸に垂直に切った板 ( $x$ -カット板) に垂直に光を通したときは、偏りに関係なく屈折率は NaD 線に対し 1.5443 であるが、  $x$  軸に垂直に切った板 ( $x$ -カット板) では、  $z$  軸方向に電気ベクトルをもつ光 (異常光線) に対して屈折率は 1.5534 であり、  $y$  方向に電気ベクトルをもつ常光線に対しては 1.5443 のままである。一般に、異常光線に対する屈折率が常光線のそれより大きいとき、その結晶を正の結晶といい、逆の場合を負の結晶という。水晶はしたがって正の結晶である。

2軸性結晶に関しては、結晶光学に関する専門書を参考にされたい。

## 9. 複屈折の原子論的説明

前章では、異方性結晶の誘電率や屈折率を、光を電磁波として巨視的に扱い、複屈折を現象論的に説明した。それならば、この複屈折はなぜ生ずるのだろうか。5.章で、屈折率と吸収がクラマース・クロニッヒ関係で結ばれていることを説明した。複屈折で屈折率が偏りの方

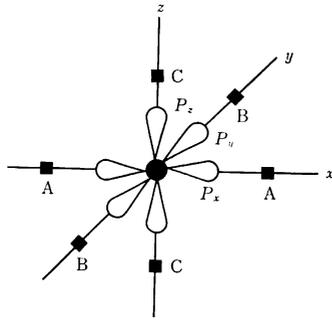


図 6 非等方性の原因となる分子

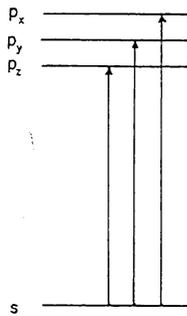


図 7 非等方性分子のエネルギー準位

向によって違うのは、光吸収が偏りの方向によって違うためである。

いま図 6 に示すような分子を考えよう。中央の原子(イオン)  $O$  は基底状態で  $s$ 、励起状態で  $p$  電子をもっているとする。まわりの原子は  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸にそれぞれ  $A, B, C$  と異なる原子(イオン)であるとする。 $A, B, C$  は異なる原子であるから、とうぜん中央イオンとの結合力も違うので、中央イオンが  $p$  電子のときは、その波動関数は、 $p_x, p_y, p_z$  と分かれ(図 7)、そのエネルギー準位も、基底状態との間の遷移の強度も違ってい

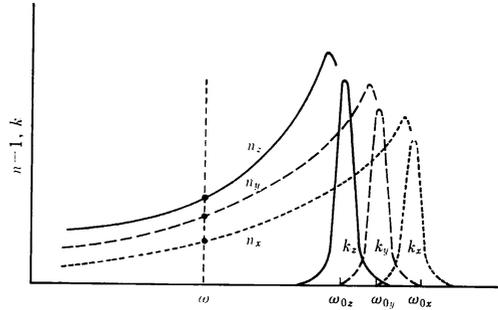


図 8 基礎吸収の非等方性と複屈折

る。このような分子が格子状に配列した結晶、あるいは格子状に配列した原子の環境がこの分子のような形になっているときは、 $n_x, n_y, n_z; k_x, k_y, k_z$  のスペクトルは、図 8 のようになるであろう。したがって、周波数  $\omega$  で測定したら、 $x, y, z$  偏光成分について屈折率がそれぞれ違ってくる。これは orthorhombic な結晶で、2 軸性結晶である。もし、 $A, B$  原子が同じで等価な位置にある時は  $n_x = n_y \neq n_z$  で、正方晶系に属し、1 軸性結晶となる。

文 献

- 1) R. W. Wood: *Physical Optics* (Macmillan, New York, 1929), p. 386.
- 2) R. Kronig: *J. Opt. Soc. Am.*, **12** (1926) 547.
- 3) H. A. Kramers: *Atti del Congresso Internat. del Fisici* (1927).
- 4) J. S. Toll: *Phys. Rev.*, **104** (1956) 1760.
- 5) H. R. Philipp: *Solid State Commun.*, **4** (1966) 73.
- 6) M. Seki, K. Kobayashi and J. Nakahara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 2643.
- 7) H. A. Lorentz: *Wiedem. Ann.*, **9** (1880) 641.
- 8) L. Onsager: *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486.
- 9) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon Press, London, 1960) p. 317.