

JEMEA 第5 回誘電率透磁率
データベース化WG 研究会
(2016.1.22)

物質と光の相互作用—金属の 誘電率と電子分極の電子論

科学技術振興機構 (JST)

佐藤勝昭

(東京農工大学名誉教授)

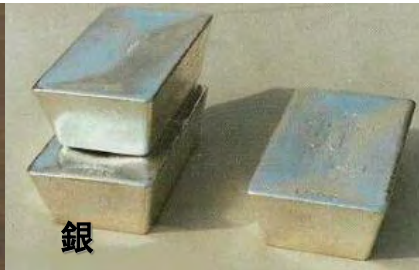
1. はじめに

- シロガネ(銀)、コガネ(金)、アカガネ(銅)、クロガネ(鉄)、ハツキン(白金)など金属の和名は色にちなんで付けられています。



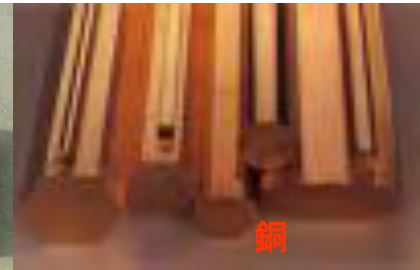
こがね

金



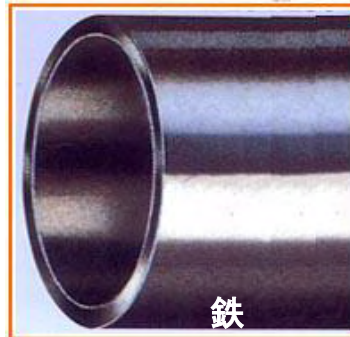
銀

しろがね



銅

あかがね



鉄

くろがね



白金

この講演で話すこと(1)

- 測色学的に見れば、金色というのは、赤－緑の波長領域の反射率が高いため、白色光に対しこれらの色が選択反射されることによって視覚にもたらされる色です。
- 銅は、赤の波長域を選択反射します。銀は、可視光線の全ての波長域を均等に反射するため色は付きません。一方、鉄は、可視光線の全ての波長域で反射率が低いため黒く見えます。

この講演で話すこと(2)

- ここでは、このような金属が示す固有の選択反射性がどのような物理学的起源から生じているのかについて、電子論の立場から記述します。
- **金属の高い反射率**は自由電子の集団運動による負の誘電率がもたらすものです。
- 一方、**金属固有の色**を決めているのは、電子のバンド間遷移による吸収が関与しています。

貴金属の色

- 金、銀、銅の分光反射率(反射スペクトル)を下図に示します。いずれの金属も、長波長側では高い反射率を示しますが、ある固有の波長で反射率が急落し、短波長側で再び増加します。

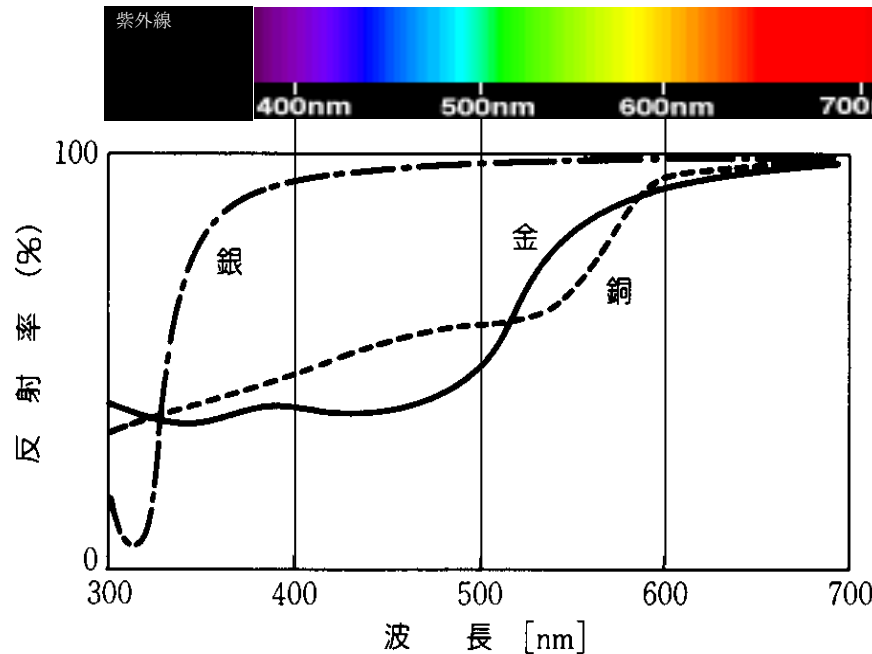
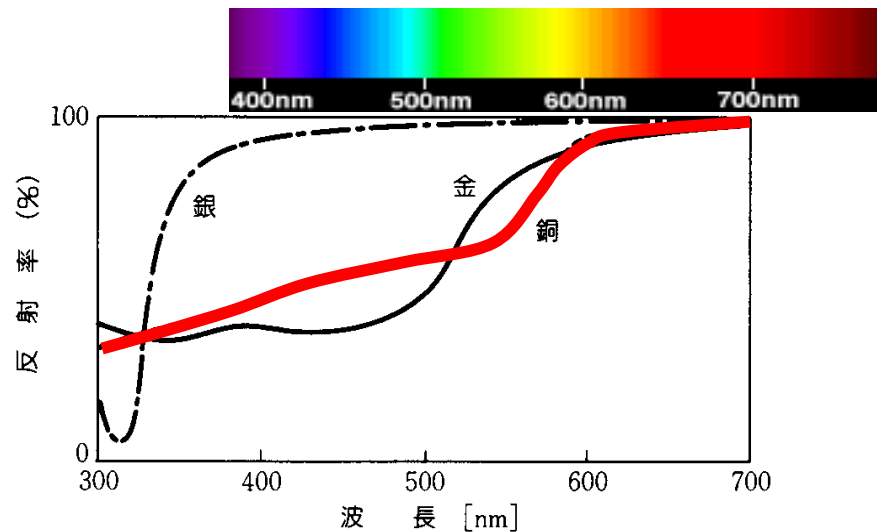


図3 金、銀、銅の反射スペクトルと各波長の色

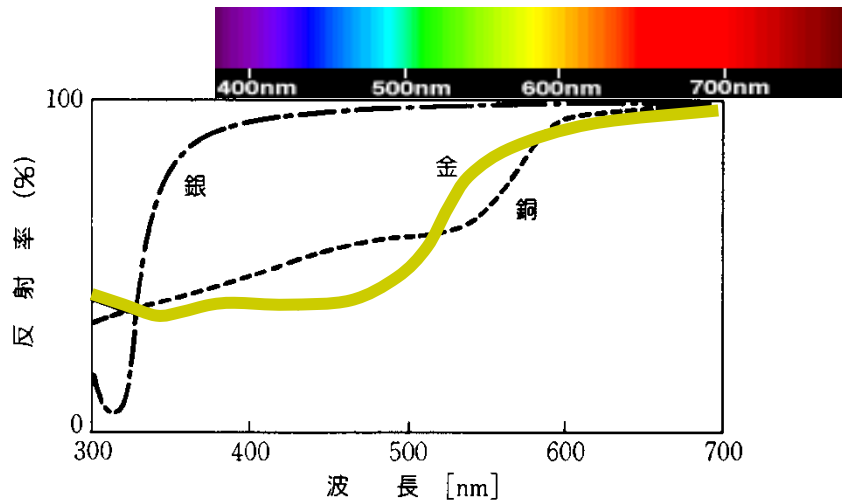
銅の色

- 銅は600nmより波長の長い光（橙、赤）はよく反射しますが、600nm付近で急落し、550nmより短い光の反射率は低くなります。それで、銅は赤色を選択反射しますが、青から緑の光も50%程度反射するので、白っぽい赤色を示すのです。



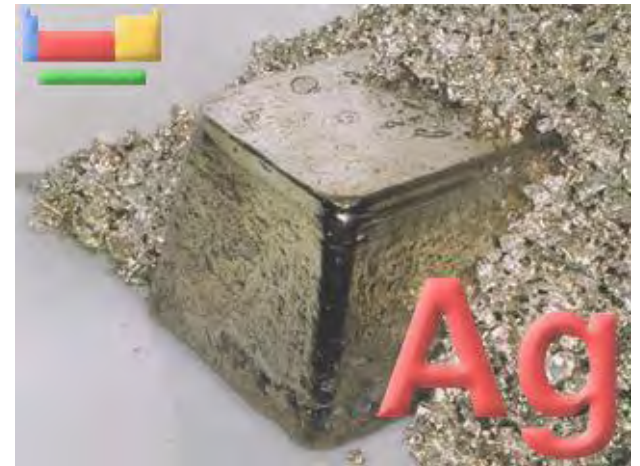
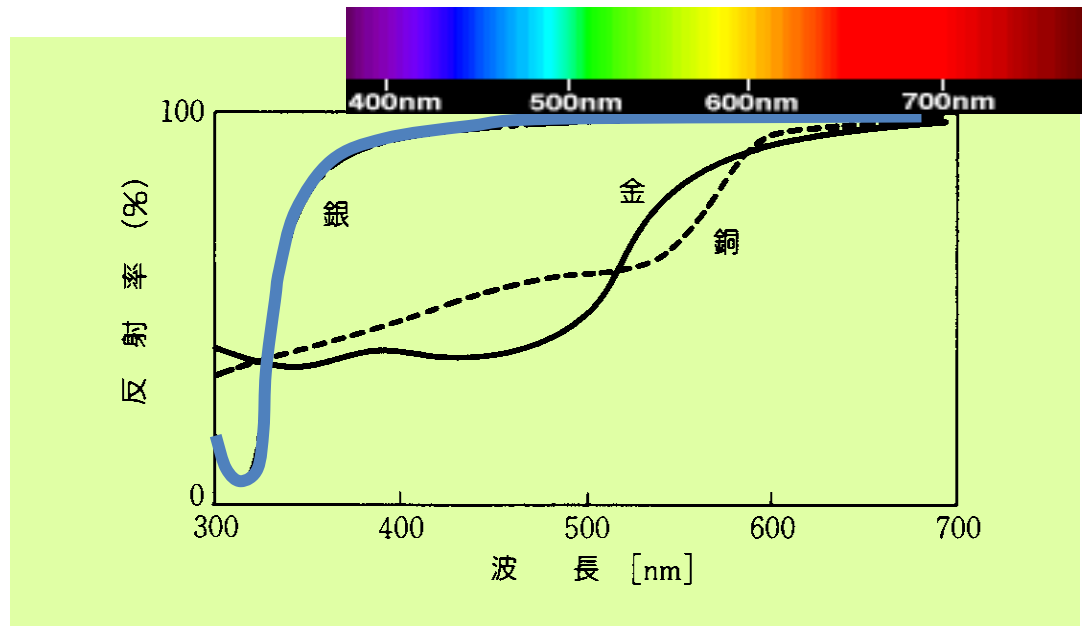
金の色

- 金は、550nmより長波長で高い反射率をもち、520nm付近で急落します。青から紫にかけての反射率は40%程度に下がっており、この結果、赤・橙・黄・黄緑の光を強く反射し、青緑・青・紫の光はあまり反射しません。従って、XとYが同程度刺激され反射光は黄色に見えるのです。



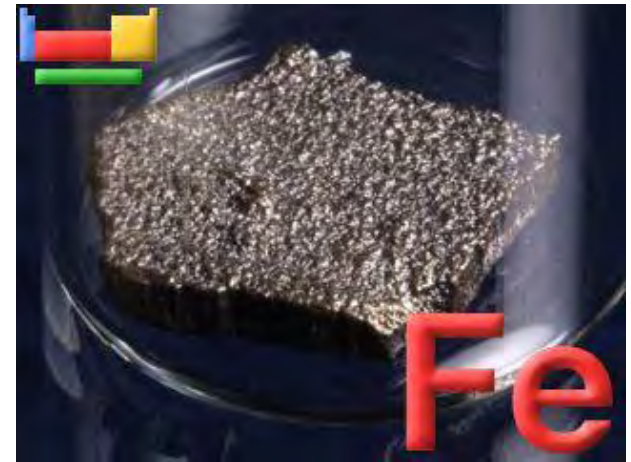
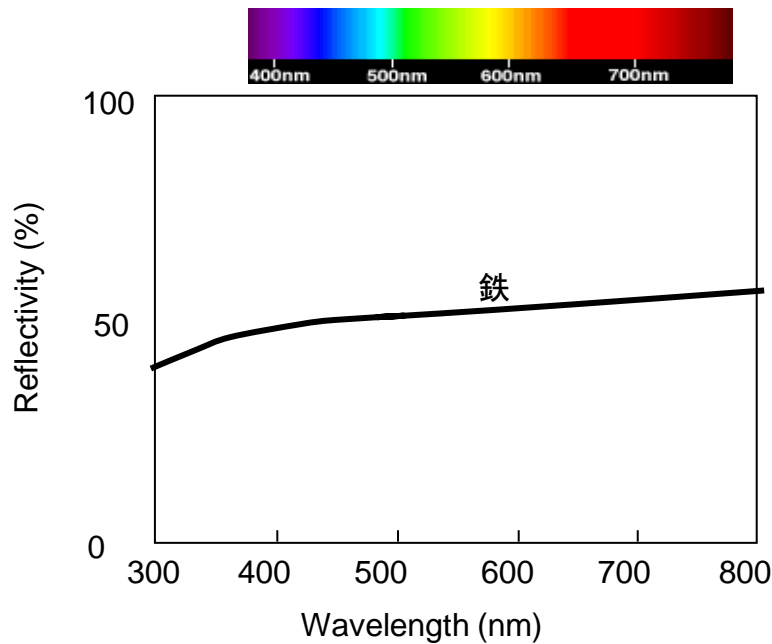
銀の色

- 銀は、可視光全ての波長領域において高い反射率を示し、X,Y,Z全てが等しく刺激されるため反射光は着色せず、単なる鏡の面となるのです。



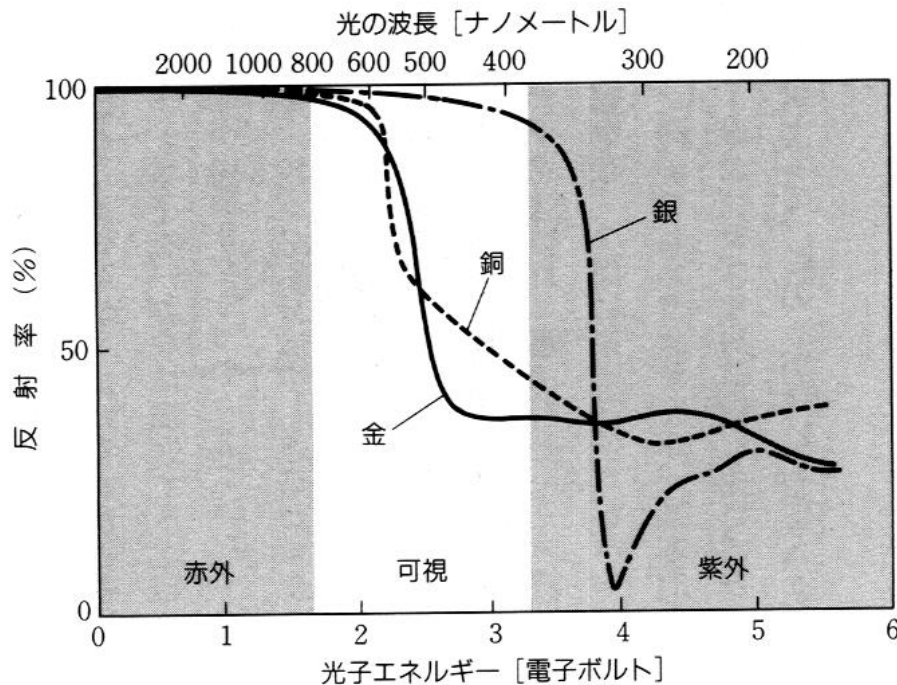
鉄の色

- 鉄は、可視域の全ての波長に対して反射率が50%程度と低く、またスペクトルは平坦です。
- このため、鉄は黒っぽく見えます。



反射スペクトルの光子エネルギー表示

- 金、銀、銅の反射率はなぜ長波長側で高いのでしょうか。これらの金属のもっと広い領域での反射スペクトルをエネルギー表示で示しましょう。



図を見ると全ての貴金属で、**長波長の極限**(光子エネルギーゼロ)において**反射率は100%**になっています。

$$E[\text{J}] = h[\text{J} \cdot \text{s}] \nu[\text{s}^{-1}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}]}$$

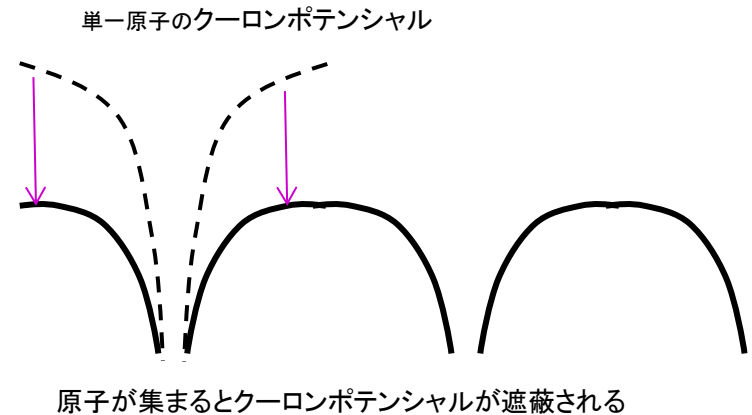
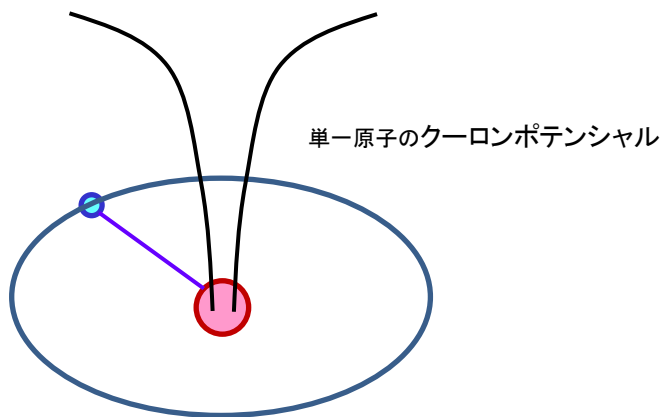
$$E[\text{eV}] = \frac{h[\text{J} \cdot \text{s}] c[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]}{\lambda[\text{m}] e[\text{C}]} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{\lambda[\text{nm}] \times 10^{-9} \times 1.602 \times 10^{-19}} = \frac{1240}{\lambda[\text{nm}]}$$

2. 電子分極の古典電子論

- 電子分極には、自由電子の電界による強制振動によるものと、価電子の伝導帯へのバンド間遷移によるものがあります。
- これを古典的に扱ったのがDrude-Lorentzの式です。電子分極 P は電子数と電子の変位に比例するので、電界 E のもとでの電子の変位 u についての運動方程式を解くことによって計算できます。

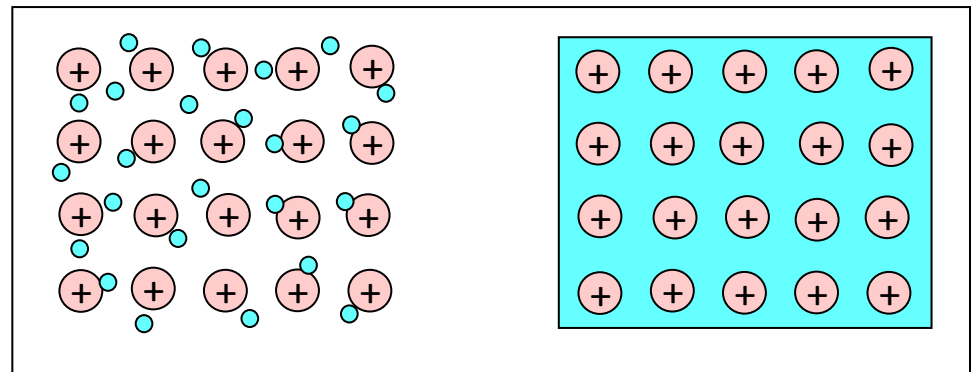
金属中の電子は なぜ自由電子と見なせるのか

- 金属では、構成している原子が外殻電子を放出して結晶全体に広がる電子の海を作っています。
- この電子の海による遮蔽効果で、原子核の正電荷からのクーロンポテンシャルは非常に弱められています。
- このため、電子はあたかも自由電子のように振る舞うのです。実際、有効質量もほとんど自由電子質量と一致すると言われています。



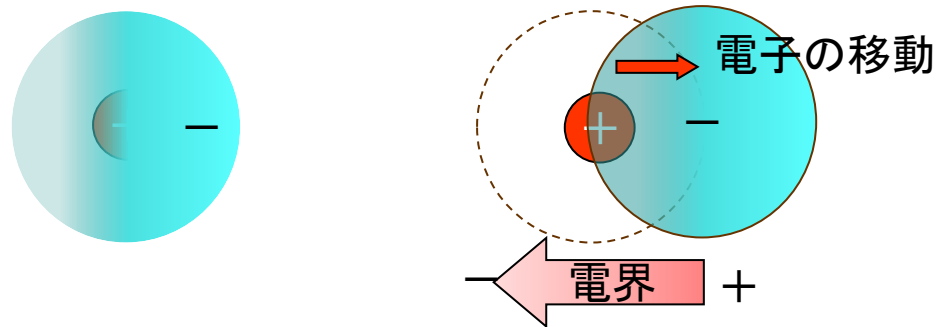
金属結合

- 金属においては、原子同士が接近していて、外殻のs電子は互いに重なり合い、各軌道は2個の電子しか収容できないので膨大な数の分子軌道を形成しています。
- 電子は、それらの分子軌道を自由に行き来し、もとの電子軌道から離れて結晶全体に広がります。これを**非局在化**といいます。
- 正の原子核と負の非局在電子の間には強い引力が働き、金属の凝集が起きます。
- この状態を指して、**電子の海**に正の原子核が浮かんでいると表現されます。



自由電子とプラズマとの関係

- 金属には電子がたくさんありますが、全体としては中性です。これは、電子による負電荷の分布の中心と原子核の正電荷の中心が一致しているからです。
- 光の電界を受けて電子が+側に移動すると、一側には正電荷が残されます。この結果電気分極が生じるのですが、このように正電荷と負電荷が空間的に分離した状態をプラズマというのです。



2.1 自由電子の運動

慣性項

摩擦項(電子散乱)

- 電界 E のもとにある自由電子の運動方程式は、電子の位置を u 、有効質量を m^* 、散乱の緩和時間を τ とすると、

$$m^*d^2u/dt^2 + (m^*/\tau)du/dt = qE \quad (1)$$

で与えられます。

- この運動方程式の左辺は、慣性項とダンピング項のみからなり、復元力が含まれていません。
- ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、自由電子による分極 $P = -Nqu$ の式に代入し、 $D = \epsilon_0\epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$\epsilon_r = 1 - Nq^2 / \{ m^* \epsilon_0 \omega^2 (1 + i/\omega\tau) \} = 1 - \omega_p^2 / \{ \omega(\omega + i/\tau) \} \quad (2)$$

を得ます。ここに、 $\omega_p = (Nq^2/m^*\epsilon_0)^{1/2}$ は自由電子のプラズマ角振動数です。

Drudeの分散式(3)

• $\varepsilon_r = \varepsilon'_r + i\varepsilon''_r$ によって実数部、虚数部にわけて書くと、

$$\varepsilon'_r = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon''_r = \omega_p^2 / \omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)$$

となります。

この式をDrudeの式といいます。

• 自由電子による比誘電率のスペクトルを図1に示します。

• 図のように、 $\omega \rightarrow 0$ では比誘電率の実数部は負で、 $-\infty$ に向かって発散し、虚数部は $+\infty$ に向かいます。

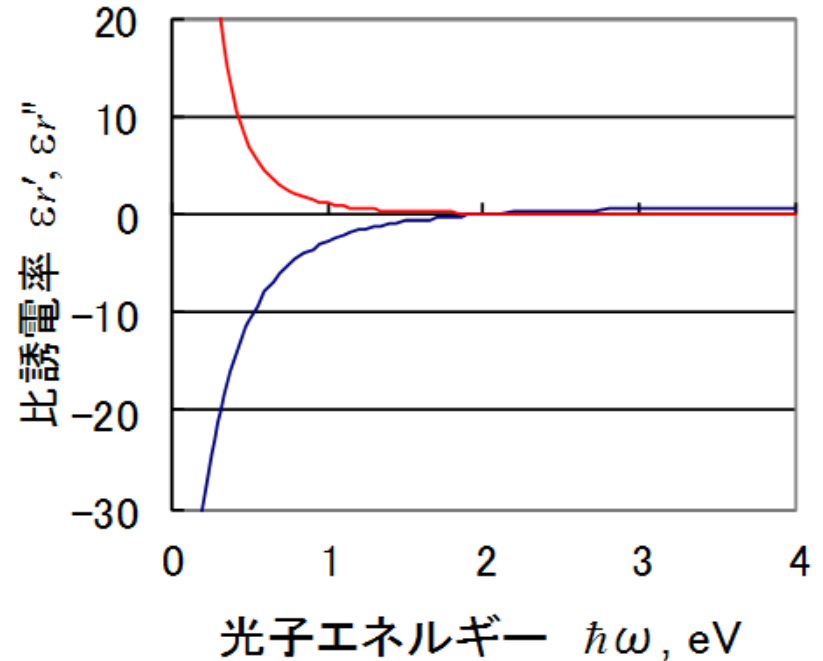


図1 自由電子による複素比誘電率のスペクトル $\hbar\omega_p=2\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau=0.3\text{eV}$ として作図

負の誘電率と反射率

- 電磁気学によれば、垂直入射の反射率 R は

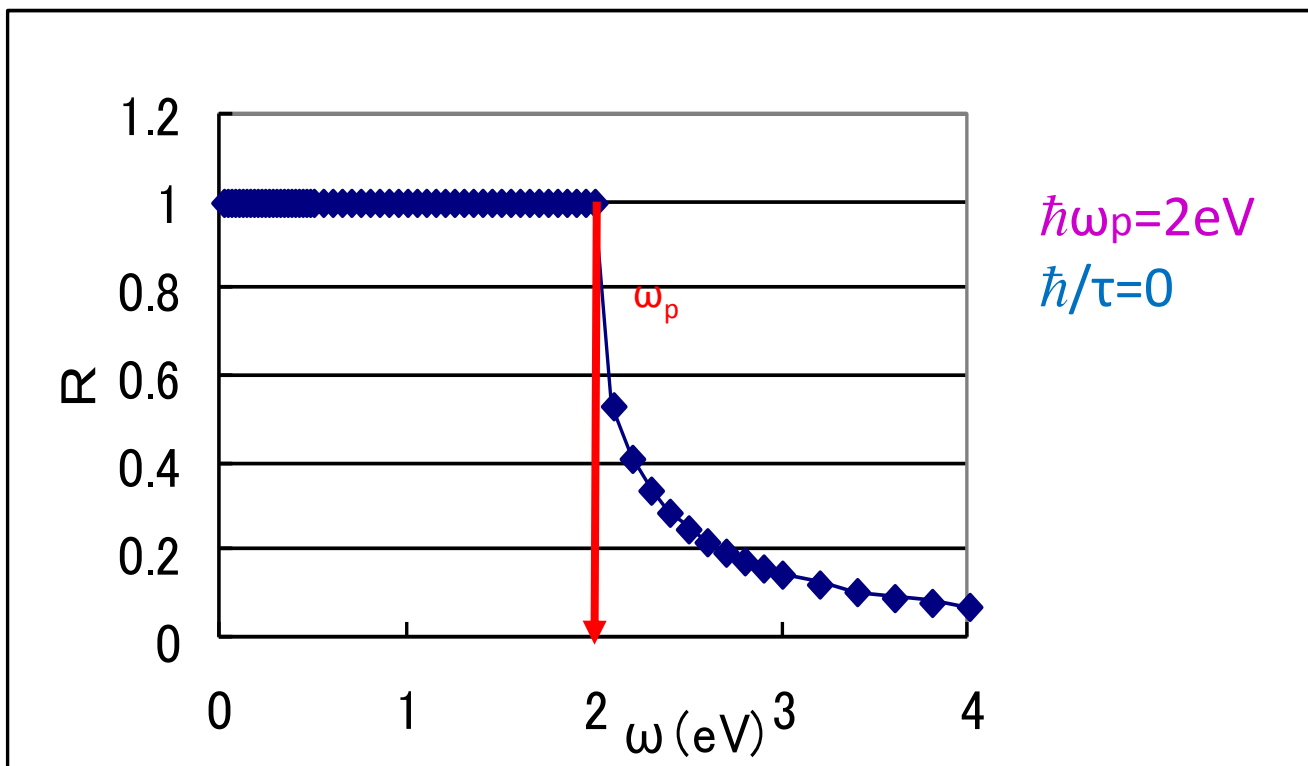
$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right|$$

で表されます。もし、比誘電率 ϵ_r が負の実数ならば、 a を正の数として、 $\epsilon_r = -a$ と表されますから、上の式に代入して

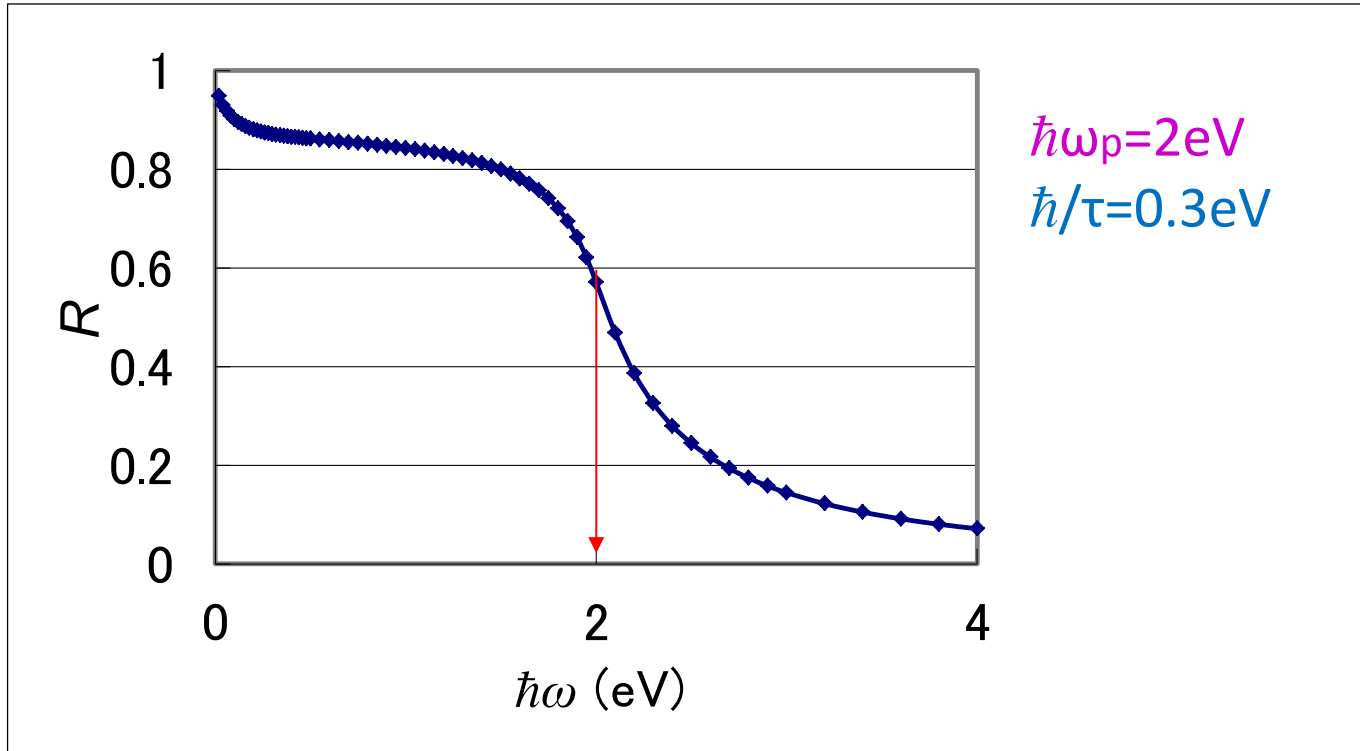
$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{-a} - 1}{\sqrt{-a} + 1} \right|^2 = \left| \frac{i\sqrt{a} - 1}{i\sqrt{a} + 1} \right|^2 = \frac{a+1}{a+1} = 1$$

- となります。すなわち100%反射するのです。

金属の高い反射率 (減衰項なし)



金属の高い反射率(減衰項あり)



減衰項がある場合の反射率のスペクトルは、図に示すように反射率の変化が緩やかになっています。また ω_p 以下の反射率も1よりかなり減少しています。

金銀銅の反射スペクトル

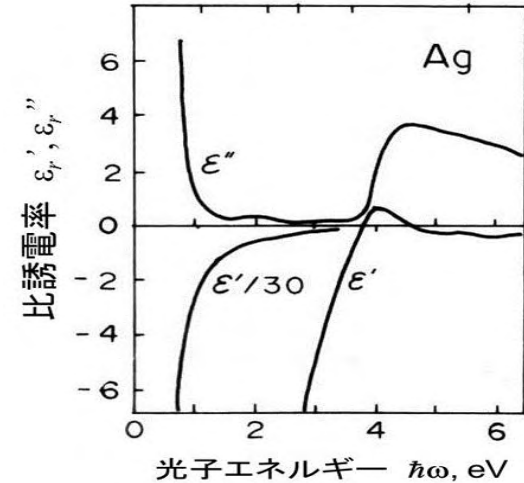
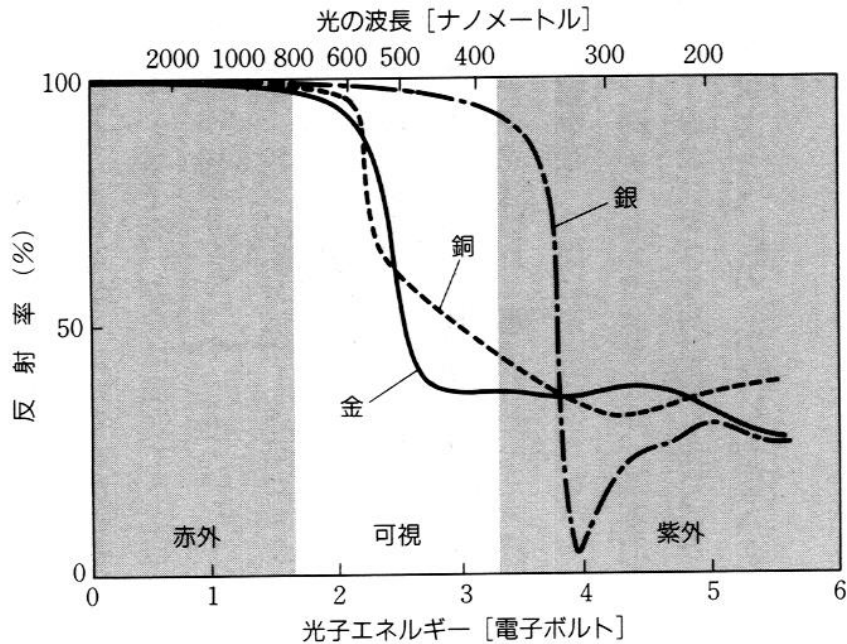
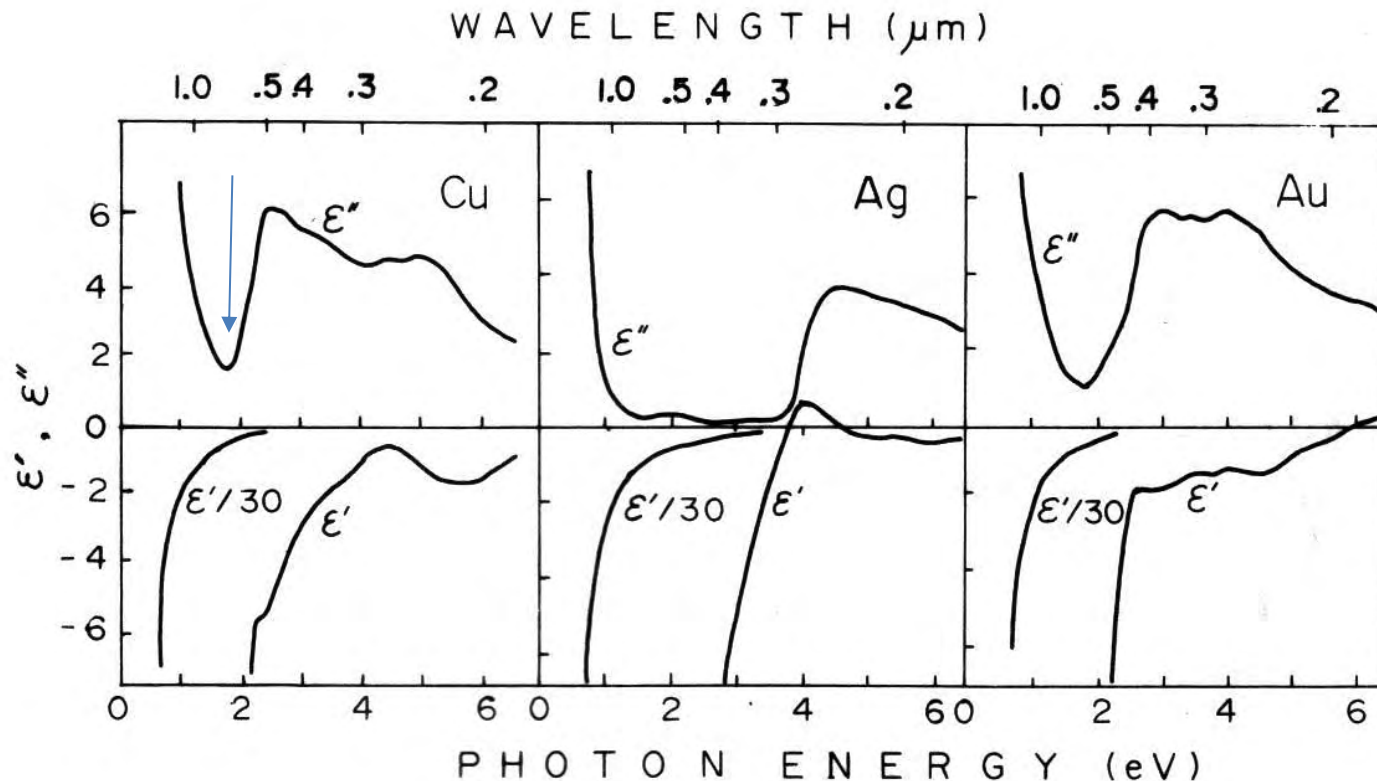


図2 Agの複素比誘電率スペクトルの実験値

- 比誘電率の虚数部(ϵ_r'')は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大しています。Drudeモデルは、低エネルギー領域をよく説明できますが、可視光領域のスペクトルは説明できません。
- これを説明するためには、つぎに述べるバンド間遷移の効果を取り入れなければならないのです。

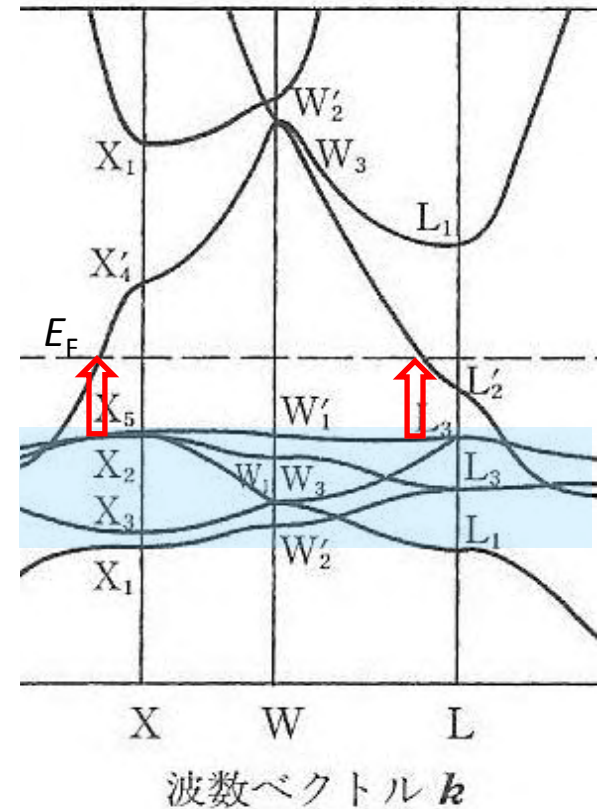
反射率が急落するエネルギーが 金属によって違うのはなぜでしょう

- 図に示すように比誘電率の虚数部 ϵ_r'' は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大しています。
- この ϵ_r'' の増大はバンド間遷移が始まることを表しています。



3. バンド間遷移と束縛電子モデル

- 金銀銅の ϵ_r'' の可視・近紫外での増大はバンド間遷移が始まることを表しています。
- 金属において電子はエネルギー帯(バンド)を作っていて、Fermi準位 E_F 以下のバンドは占有され、 E_F 以上のバンドは空いています。
- バンド間遷移とは、光のエネルギーを吸収して、占有された電子状態から、満ちていない電子状態に電子励起が起きることです。
- Cuを例にとると、 E_F の下2eV付近にある3d軌道からなる満ちたバンドから、4s4p軌道からなるバンドの $E > E_F$ の空いた状態への**バンド間遷移**が始まるのです。



3.1 束縛電子モデル

- バンド間遷移の比誘電率のスペクトルを正確に表すには、量子力学による手続きが必要ですが、ここでは、古典論の描像を使って説明しておきます。
- バンド間遷移の寄与を古典的に扱うには、バネによって原子核に束縛されている電子のモデル (Lorentzの束縛電子モデル) を考えます。電子の位置を u 、有効質量を m^* 、緩和時間 τ_0 とすると、運動方程式は、

$$m^*d^2u/dt^2+(m^*/\tau_0)du/dt+m^*\omega_0^2u=qE \quad (4)$$

- で与えられます。ここに、左辺第3項は、バネの復元力をあらわしています。 ω_0 は電界が加わらなかったときのバネの固有角振動数を表しています。

Lorentzの分散式

•ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、この式を解いて束縛電子の変位 u を求め、束縛電子の密度 N_b を考慮して電気分極 $P=N_bqu$ 、さらに比誘電率を求めると、

$$\varepsilon_r = 1 - \omega_b^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau_0 - \omega_0^2) \quad (5)$$

が得られます。ここに $\omega_b^2 = N_b q^2 / m^* \varepsilon_0$ です。
この式の実数部と虚数部は、それぞれ

$$\varepsilon_r' = 1 - \omega_b^2 (\omega^2 - \omega_0^2) / \{ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau_0)^2 \} \quad (6)$$

$$\varepsilon_r'' = \omega_b^2 (\omega/\tau) / \{ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau_0)^2 \}$$

というLorentzの分散式で表されます。

Lorentz型スペクトル

- 式(6)を図示したのが図3のスペクトルです。
- 虚数部 ϵ_r'' には、共鳴型のピークが、実数部 ϵ_r' には分散型のスペクトルが見られます。
- 3dバンドのように狭いバンドの場合 ϵ_r' の変化が急峻になります。

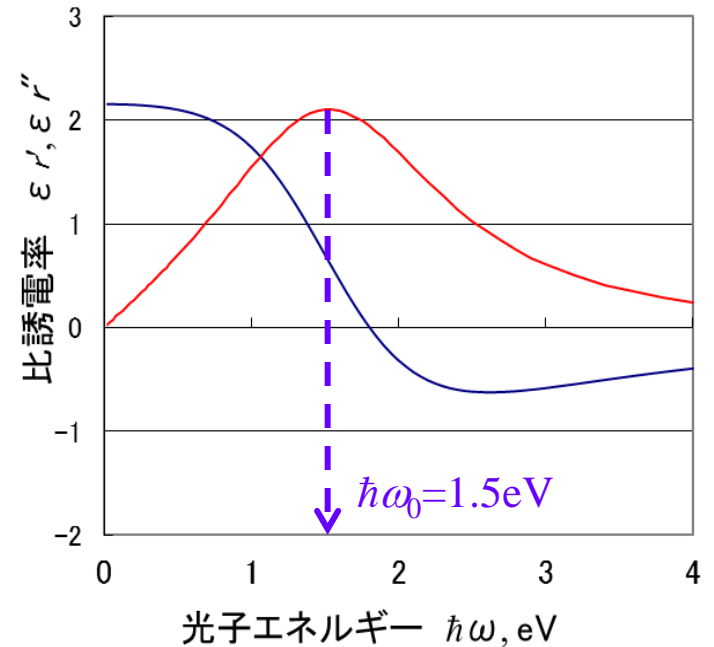


図3. 束縛電子系による複素比誘電率のスペクトル ($\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$ として作図)

3.2 自由電子プラズマ振動とバンド間遷移のハイブリッド

- 図4は、式(3)と式(6)の両方を考慮した場合の複素比誘電率スペクトルです。
- 比誘電率の実数部 ϵ_r' の立ち上がり方は図1に比べて急峻となり、 ϵ_r' が0となる光子エネルギーは、 $\hbar\omega_p$ より低い $\hbar\omega_0$ の付近に現れます。これは、図2のAgのスペクトルを定性的に説明できます。

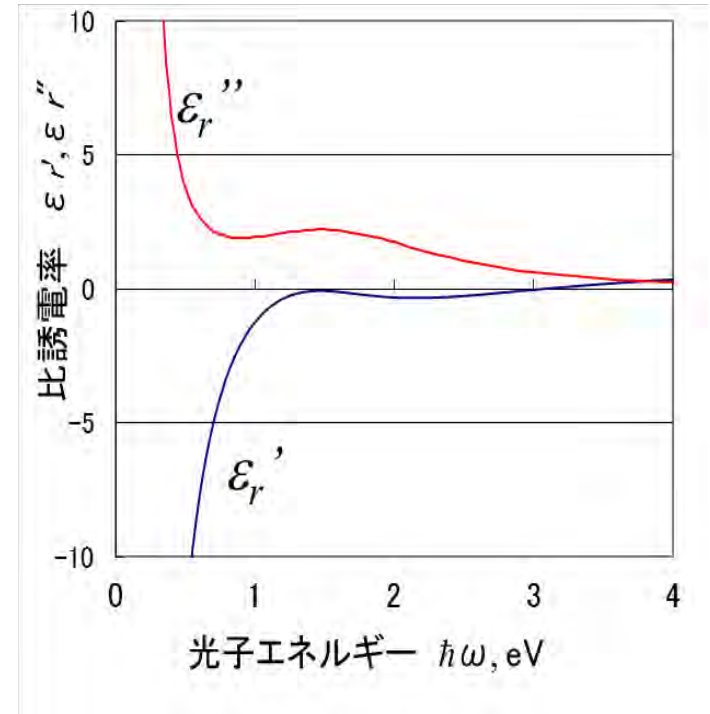
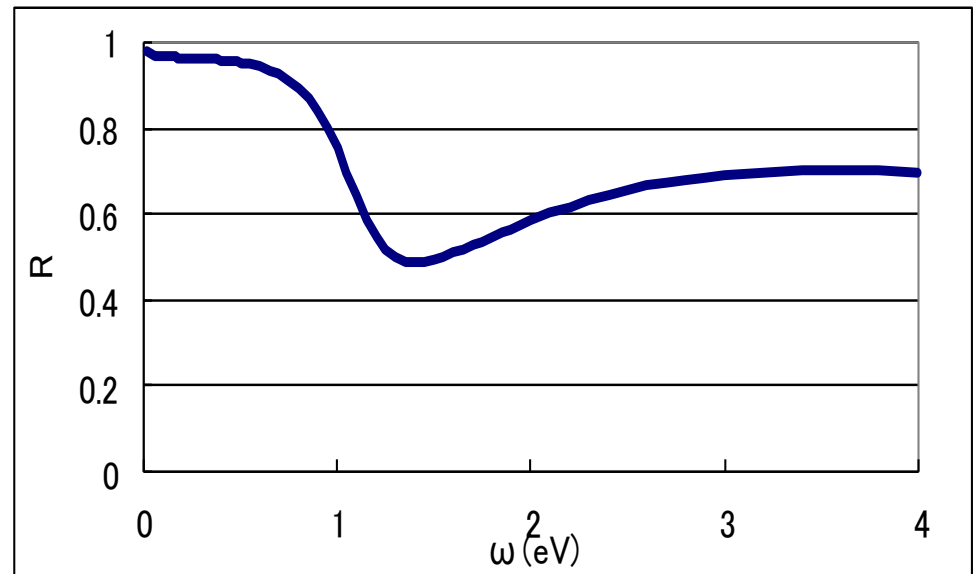


図4 自由電子と束縛電子を考慮したスペクトル ($\hbar\omega_p=2\text{eV}$, $\hbar/\tau=0.3\text{eV}$, $\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$, $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$ として作図)

Drude-Lorentzモデル による反射スペクトル

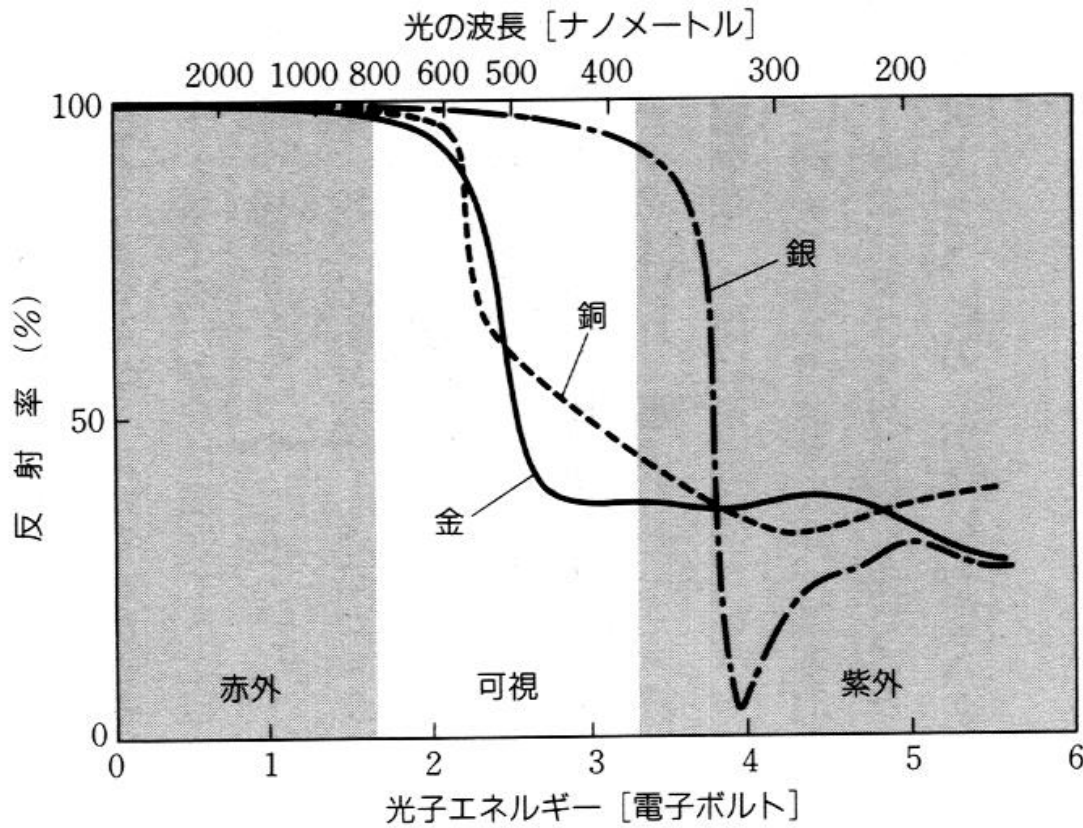
- 図4の比誘電率スペクトルにもとづいて計算した反射スペクトル
- 貴金属の反射スペクトルの特徴をよく表している。



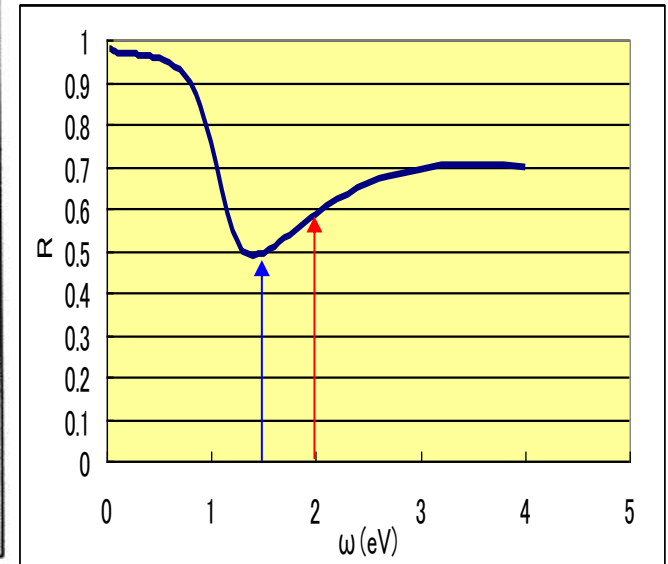
Drude項とLorentz項が共存するときの反射スペクトル

$$\hbar\omega_p=2\text{eV}, \hbar/\tau=0.3\text{eV}, \hbar\omega_0=1.5\text{eV}, \hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$$

実例と比べてみよう



$\hbar\omega_p=2\text{eV}$
 $\hbar/\tau=0.1\text{eV}$
 $\hbar\omega_0=1.5\text{eV}$
 $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$



3.3 遮蔽されたプラズマ周波数

• 実際の場合、もっと多くのバンド間電子遷移による比誘電率スペクトルの重なりに寄与します。

式(2)において第1項の1の代わりに、誘電率の実数部の重なりによる ϵ_∞ を用いることで、よく説明できます。

このとき $\epsilon_r' = 0$ となる ω を ω_p' とすると、

$$\omega_p' = (\omega_p^2 / \epsilon_\infty - 1/\tau^2)^{1/2} \quad (7)$$

で表されます。これを遮蔽されたプラズマ周波数と呼びます。

固体中の伝導電子プラズモンのエネルギーはどの程度でしょうか。Agの場合、バンド間遷移を考えないと $\hbar\omega_p = 9.2\text{eV}$ ですが、バンド間遷移による誘電率を考慮すると $\hbar\omega_p' = 3.84\text{eV}$ となります。

3.4 半導体の自由キャリア吸収

- 誘電率の虚数部は、金属に限らず、縮退半導体などキャリア密度の大きな半導体において、自由キャリア吸収として知られる赤外吸収をもたらします。

- $$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{\omega\varepsilon''_r}{nc} = \frac{\omega_p^2}{nc\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)}$$

- $\omega\tau \gg 1$ のとき α は ω^2 に逆比例します。散乱 τ は定数ではなく、 ω 依存性をもつため ω^{-2} 則からずれます。
- τ は、音響フォノン散乱では $\omega^{-1/2}$ に比例するので、 α は $\omega^{-1.5}$ に、光学フォノン散乱の場合 τ は $\omega^{1/2}$ に比例するので α は $\omega^{-2.5}$ に、イオン化不純物散乱の場合 τ は $\omega^{3/2}$ に比例するので α は $\omega^{-3.5}$ に比例します。
- 透明導電膜において、キャリア密度 N を増加することで導電率 σ を高くしようとすると、 ω_p が増大するため、吸収 α が強くなり、透明度が低下します。これを防ぐには、キャリア密度ではなく移動度 μ を高くすることによって導電率 σ を上げる材料探索が行われています。

4 縦モードの固有振動：プラズモン

•自由電子の運動方程式(1)には、復元力の項がないので、固有振動数はありません。にもかかわらず、固有エネルギーをもつ素励起であるプラズモンとして扱えるのはなぜでしょうか。

• 等方的で一様な媒質中では、
$$\operatorname{div} \mathbf{D}=0 \quad (8)$$

が成立します。電束密度の時間・空間変化を $\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k})=\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega, \mathbf{k})$
 $=\varepsilon(\omega)\mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ とするとこの式は
$$i\varepsilon(\omega)\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}=0 \quad (9)$$

となりますが、これが成立するのは、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}=0$ 、従って $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}$ すなわち横波であるか、 $\varepsilon(\omega)=0$ でなければなりません。

• $\varepsilon(\omega)=0$ が成立する振動数 ω_L においては電界の縦モードの振動が存在します。このモードは物質の分極と、その反電界が結合したモードであると考えられます。

反電界が復元力

反電界

- 縦モードの電界による自由電子の振動は縦方向の電荷密度の粗密をもたらし反電界が誘起されます。縦方向の反電界係数は1ですから、反電界は $-P/\epsilon_0$ となります。 $P=Nqu$ を考慮すると、反電界を考慮した運動方程式は、ダンピング項を無視すると

$$m^*d^2\mathbf{u}/dt^2 + Nqu/\epsilon_0 = q\mathbf{E} \quad (10)$$

となり、これより次式が得られます。

$$(-m^*\omega^2 + Nq/\epsilon_0)\mathbf{u}_0 = q\mathbf{E}_0 \quad (11)$$

- $E_0=0$ としたとき、 $\omega=(Nq/m^*\epsilon_0)^{1/2}\equiv\omega_p$ ならば0でない解をもちます。つまり反電界が復元力として働き、プラズマ周波数を固有振動数とする自由振動が存在するのです。
- この周波数 $\omega=\omega_p$ において $\epsilon(\omega_p)=0$ なので、縦波のプラズマ自由振動が存在し、そのエネルギーは量子化されており、プラズモンという素励起として扱われます。

遮蔽されたプラズモン

- 実際には、束縛電子系(バンド間遷移)による分極が反電界を部分的に遮蔽することによって、プラズモンの周波数は低下すると考えます。
- このため、式(7)の ω_p 'を遮蔽されたプラズモン周波数と呼ぶことがあります。
- 電子線は縦モードのプラズモンと相互作用するので、EELS(電子線損失分光)にはプラズモン周波数において損失のピークが見られます。

5. 表皮効果と浸入深さ

- 高周波の電磁波は導体の奥深く侵入できません。これを表皮効果といいます。電磁波が侵入できる深さをスキンドープスといいます。ここでは、これを光学の手法で導きます。
- 導体の光学定数として屈折率を n 、消光係数を κ で表すと、導体内部における波動関数は
$$E = E_0 \exp(-i\omega t) \exp(i\omega n z/c) \exp(-\omega \kappa z/c) \quad (12)$$
と表されます。
- 光学定数 n 、 κ と誘電率の実数部 ϵ' 、虚数部 ϵ'' の間には
$$\epsilon'_r = n^2 - \kappa^2 \quad (13)$$
$$\epsilon''_r = 2n\kappa \quad (14)$$
の関係が成立します。
- 導体内で電束(の実数部)が0とすると、 $\epsilon' = 0$ となるので、式(13)より、 $n = \kappa$ となります。

浸入効果

- $n=k$ のとき式(14)は $\varepsilon''_r = 2k^2$ と書けます。逆に解いて、 $k=(\varepsilon''_r/2)^{1/2}$ 。
- 導電率の実数部 σ' と比誘電率の虚数部 ε''_r の間には、 $\varepsilon''_r = \sigma'/\omega\varepsilon_0$ の関係があるので $k=(\sigma'/2\omega\varepsilon_0)^{1/2}$ (15) ここで、 $\mu_0\varepsilon_0=1/c^2$ とすると
- $n=k=(1/c)(\sigma'\mu_0/2\omega)^{1/2}$ (16) となります。
- このようにして求められた屈折率 n と消光係数 k を式(12)に代入すると
- $E=E_0 \exp(-i\omega t) \exp\{i(\sigma\omega\mu_0/2)^{1/2} z\} \exp\{-(\sigma'\omega\mu_0/2)^{1/2} z\}$ (17) となります。
- $n=k$ の条件の下で電磁波の電界が $1/e$ に減衰する距離(skin depth)は
- $\delta=(2/\sigma'\omega\mu_0)^{1/2}$ (18)
- の式で与えられます。
- 実際の金属では $n \ll k$ ですから、式(18)は浸入深さの目安と考えられます。
-

6. 磁気光学効果とプラズモン

- 磁化をもつ媒体を光が透過する際に偏光が受ける変化がファラデー効果、磁化を持つ媒体で反射された光の偏光が受ける効果を磁気カー効果と呼びます。
- 直線偏光は、右円偏光と左円偏光の合成で表されますが、磁化をもつ媒体によって両円偏光の振幅および位相に違いが生じると、出射光の偏光は楕円偏光となり、楕円の主軸が回転します。楕円偏光を作る効果を磁気円二色性、楕円の主軸が回転する効果を磁気旋光といいます。

誘電率テンソル

- 等方性の媒体がz方向に磁化されたときの誘電率は、次式のテンソルで表されます。

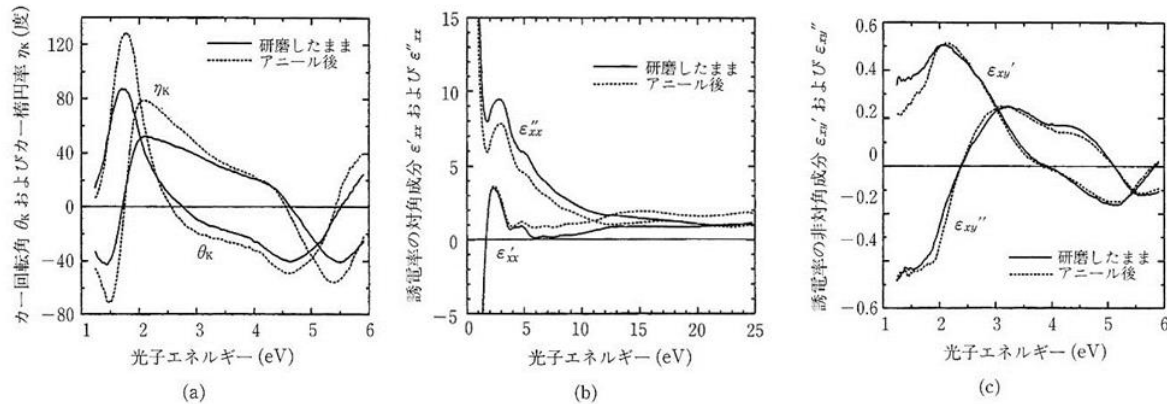
- $$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$

- ϵ_{xx} と ϵ_{zz} は磁化 M の偶数次のべき関数、 ϵ_{xy} は M の奇数次のべき関数で表されます。

ファラデー回転・カー回転

- 単位長さあたりの複素ファラデー回転 Θ_S は右円偏光に対する複素屈折率 N^+ と左円偏光に対する複素屈折率 N^- の差分 $\Delta N = N^+ - N^-$ を使って
- $\Theta_{FS} = -2\pi\Delta N/\lambda = -\omega\Delta N/2c$ (19)
- で与えられますが、 ΔN は誘電率テンソルの非対角成分 ε_{xy} と対角成分 ε_{xx} を使って
- $\Delta N = i\varepsilon_{xy}/\sqrt{\varepsilon_{xx}}$ (20)
- と表されるので、式(38)に代入すると
- $\Theta_{FS} = -(\omega/2c)(i\varepsilon_{xy}/\sqrt{\varepsilon_{xx}})$ (21)
- となります。
- 一方、空気から強磁性体への直入射の極カー効果における複素カー回転 Θ_K は
- $\Theta_K = \varepsilon_{xy}/(1 - \varepsilon_{xx})\sqrt{\varepsilon_{xx}}$ (22)
- と表されます。
- 式(21)および(22)を見ると、磁気旋光角は誘電率テンソルの非対角成分だけでなく分母に含まれる対角成分にも依存することがわかります。
- プラズマ周波数においては比誘電率の実数部 $\varepsilon'_{xx} = 0$ となるので、 Θ は増強されることがわかります。

PtMnSbのカー回転のプラズマ増強



- ホイスラー合金のハーフメタルPtMnSbは、図(a)に示すように、光子エネルギー2eV付近において 2° を超える大きな極磁気カー回転角のピークを示します。
- 磁気光学効果の起源である ϵ_{xy} は少数スピンバンドにおけるバンド間遷移にもとづく幅広いピーク(図(c))を示すのに対し、比誘電率の実数部 ϵ'_{xx} が、図10(b)に示すように、自由電子プラズマにより2eV付近で0を横切ること、式(22)の分母が小さな値をとったため鋭いピークが生じたものと解釈されています。

7. ナノ粒子分散系のプラズモン

- Gustav Mieは金属コロイドの色(光学応答)をMaxwell方程式を厳密に解くことによって説明しました。この方法はMie散乱と呼ばれます。
- しかし、厳密解は球、回転体、無限長の円柱でしか求められていないので、一般には有効媒質近似(EMA)が用いられます。
- EMAとは、複合材料を、実効的な比誘電率をもった均質な媒体であると見なす近似理論です。
- 溶質が希薄なときは、Maxwell-Garnet(M-G)の規則、濃いときはBruggemanの規則が使われます。

ナノ粒子のプラズモン

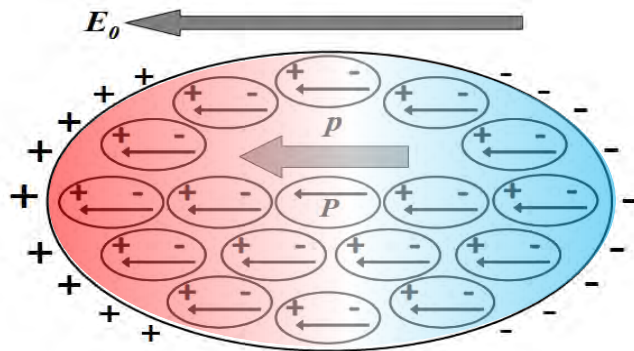
- プラズマ周波数より低い周波数で比誘電率が負の値をとる領域における金属微粒子の光学応答は、粒子のサイズ、形状、まわりの媒質によって大きく異なります。
- この現象を理解するには、粒子形状や粒子の周りの環境を考慮したモデルが必要です。
- 準静的近似が成立するとして、通常の静電磁気学で応答を考えます。

(以下の解説は、東海大工学部の若木守教授が執筆された下記の書物を参考にさせていただきました。)

M.Wakaki and E.Yokoyama: "Optical Properties of Oxides Films Dispersed with Nanometric Particles"
In "UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization", ed. C.R.Kumar,
Springer-Verlag GmbH (2012)

電界中のナノ粒子の分極

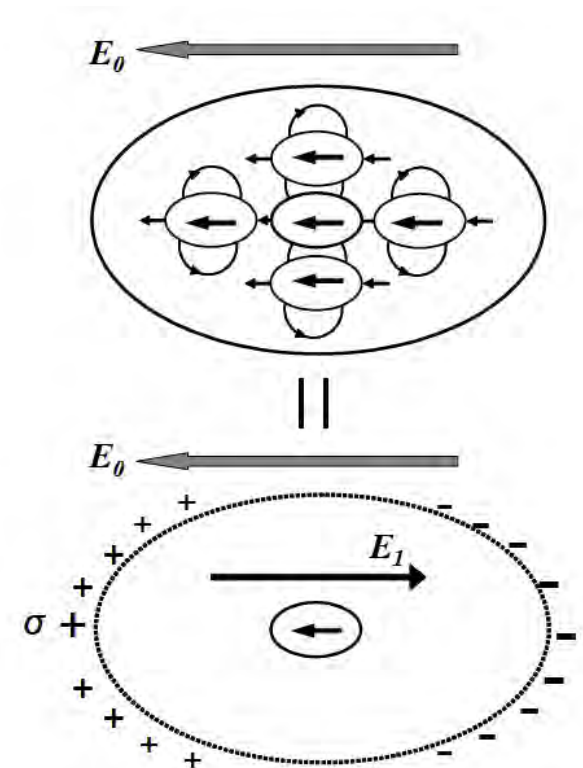
- ナノ粒子が光の電界 E_0 の中に置かれると、下図のような電気分極 P が生じます。このとき、表面には $\sigma = n \cdot P$ で表されるような表面電荷が生じます。ここに n は表面の法線方向の単位ベクトル、 P は誘起された双極子モーメントの密度です。
- この表面電荷は粒子形状と周りの媒体に依存し、ナノ粒子の光学応答に重要な役割をもちます。



ナノ粒子の内部電界—反電界の役割—

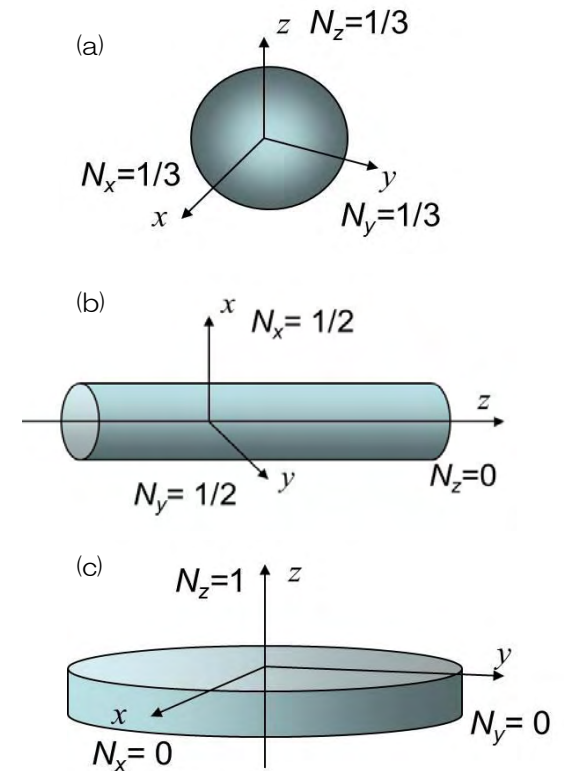
- 図に示すように、ナノ粒子内部の電界 E は、外部から加えた電界 E_0 に、すべての双極子からの電界の総和を足し合わせたものとなっています。
- 真空中において、この総和は表面電荷によって誘起された電界 E_1 に等しいことが証明されます。
- この電界 E_1 は 外部電界 E_0 と逆の方向をもつので、反電界と呼ばれます。
- この結果、均一分極された媒体の内部電界は、次式で与えられます。

$$E = E_0 + E_1$$



反電界係数は 粒子の形状に依存する

- 多くのナノ粒子は回転楕円体で近似できます。楕円体の主軸($i=x, y, z$)方向の反電界成分を E_{1i} は、 $E_{1i} = N_{ii} P_i / \epsilon_0$ であたえられます。ここで、 P_i ($i=x, y, z$)は電気分極の楕円体の主軸方向の成分です。
- N_{ii} は反電界係数と呼ばれ、3軸方向の総和は定数になります。すなわち、
$$N_x + N_y + N_z = 1$$
- 典型的な形状、球、円柱、円盤の反電界係数は右図の通りです。



反電界を考慮した 分極と電界の関係

- 均一な媒質の分極 P と内部電界 E の間には誘電 χ を用いて

$$P = \chi \varepsilon_0 E$$

という関係があります。

- E を外部電界 E_0 を使って書くと、

$$E = E_0 + E_1 = E_0 - NP / \varepsilon_0$$

- 両式から E を消去すると

$$P = \left\{ \chi \varepsilon_0 / (1 + \chi N) \right\} E_0$$

- この式からわかるように、ナノ粒子は、電気感受率が等しくても形状が異なれば異なる分極をもちます。

球形粒子の分極は ($\epsilon(\omega)+2$)の逆数に比例する

- 電気感受率 $\chi(\omega)$ と比誘電率 $\epsilon(\omega)$ のあいだには、 $\chi(\omega) = \epsilon(\omega) - 1$ の関係があるので、式は
$$P = (\epsilon(\omega) - 1) \epsilon_0 / (1 + N(\epsilon(\omega) - 1))$$
- 体積 V をもつナノ粒子の双極子モーメント p は、分極 P に V をかけることによって、次式になります。
$$p = (\epsilon(\omega) - 1) \epsilon_0 V / (1 + N(\epsilon(\omega) - 1))$$
- 粒径 a の球形ならば $N = 1/3$ 、 $V = 4\pi a^3/3$ を代入して
$$p = 4\pi a^3 \{ (\epsilon(\omega) - 1) \epsilon_0 / (\epsilon(\omega) + 2) \} E_0$$
- となり、($\epsilon(\omega)+2$)に反比例するのです。

ナノ粒子における 局在プラズモン

- 球形ナノ粒子の電気双極子モーメントは、入射光の角振動数 ω に対し、式(43)のように誘電分散式 $\epsilon(\omega)$ に依存します。
- 特に、 $\epsilon(\omega)$ が -2 という値をとるとき、共鳴的に大きな分極が誘起されます。
- この結果、粒子の周りの電界が増強されます。金属における電気分極の共鳴振動は、局在プラズモンと呼ばれています。この現象は、金・銀では、可視光付近に現れます。

局在プラズモン周波数は 形状と周りの媒質に依存

- Drudeモデルによると、反電界係数 N のナノ粒子の局在プラズモン周波数は、次式で表されます。

$$\omega = (N\omega_p)^{1/2}$$

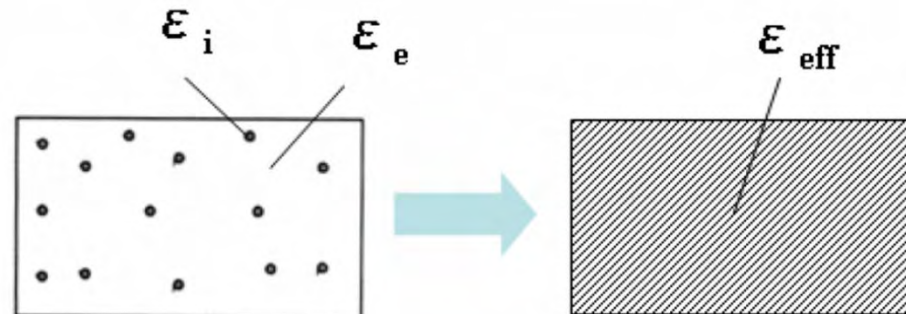
- 従って、 N が小さくなると低い周波数でプラズモン共鳴が見られるのです。
- また、周りの媒質の誘電率が ϵ' という値をもてば

$$\omega = \omega_p / (1 + 2\epsilon')^{1/2}$$

となることも導くことができます。

古典的な混合理論

- 下図は複合材料の模式図です。比誘電率 ϵ_i をもち、体積充填率 f の溶質が、比誘電率 ϵ_e をもち、体積充填率 $1-f$ の溶媒に均一に分散しているとします。古典的な混合式の原理は、混合物の比誘電率 ϵ_{eff} を構成物質の誘電率から推測しようとすることです。ここでは、不均一性の寸法が入射光の波長よりはるかに小さいと仮定しています。



Maxwell-Garnetの式

- Maxwell-Garnetの式は

$$\left(\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} \right) = f_i \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} \right)$$

と書けます。 f_i は体積充填率です。

ε_{eff} は ε_e と ε_i の関数として

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_e \frac{\varepsilon_i(1 + 2f_i) - \varepsilon_e(2f_i - 2)}{\varepsilon_e(2 + f_i) + \varepsilon_i(1 - f_i)}$$

と表されます。

Bruggemanの式

- Bruggemanの式は

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$

ここに f_1 と f_2 は媒質1および2の体積充填率です。

8. あとがき

- 以上、自由電子の集団運動による誘電率のスペクトルが、バンド間遷移によってどのように変化させられるかについて、古典電子論に基づく電子分極のDrude-Lorentzのモデルによって説明しました。
- 微粒子分散系の実効誘電率を与えるMaxwell-Garnettの式、人工多層膜の実効誘電率を求めるためのマトリックス法など、様々な光学式が提案されていますが、本稿では基本的な式のみを示しました。