

基礎から学ぶ光物性 第7回 物質と光の相互 作用 (2)

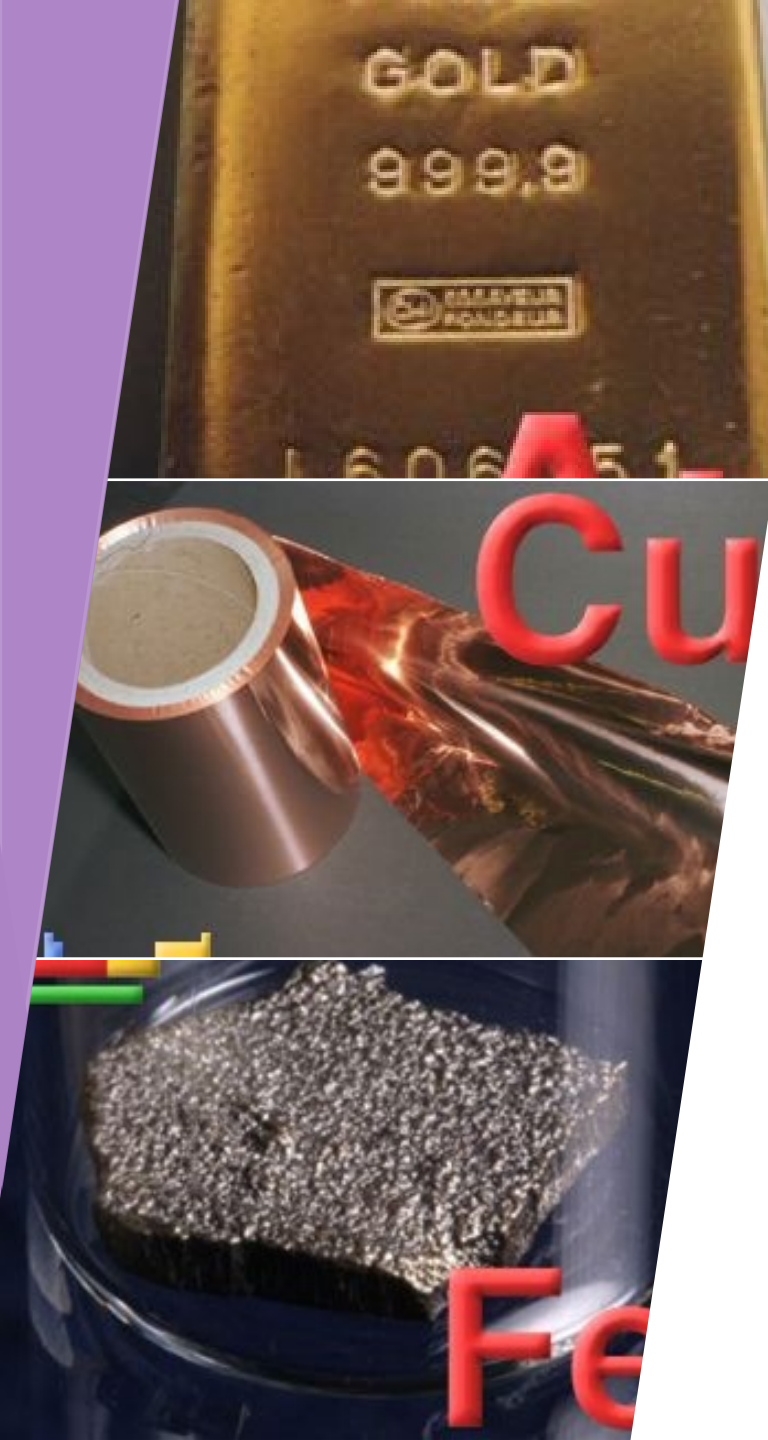
▶ 電子分極の古典電子論

東京農工大学

佐藤勝昭

7.1 金属の色の起源は選択反射

- ▶ 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。



自由電子がもたらす高い反射率

- ▶ 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がもたらすものですが、その色を決めている反射率の急変する波長には束縛電子によるバンド間遷移が関与しています。

7.2 人が色を感じる仕組み

- ▶ 色のことを論じる前に、人間が色を感じる仕組みについて述べておきます。カラーテレビでは全ての色を赤(R)、緑(G)、青(B)の光の3原色で表しています。なぜ色を3原色で表せるのでしょうか。
- ▶ 網膜には桿体と呼ばれる光を感じる細胞と錐体と呼ばれる色を感じる細胞があり、錐体にはR,G,Bを感じる3種類のものがあります。これらの三種の錐体の送り出す信号の強さの違いによりさまざまな色を感じる事ができるのです。

三原色

▶ 光の3原色（加法混色）

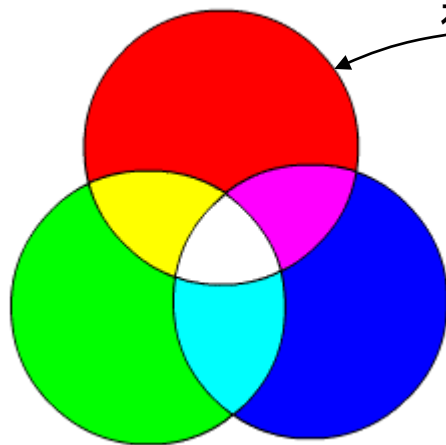
- ▶ 各色の強さを変えて混ぜ合わせると、いろいろな色の光になる。赤い光，緑の光，青い光を同じ強さで混ぜ合わせると，白い光になる。

▶ 色の3原色（減法混色）

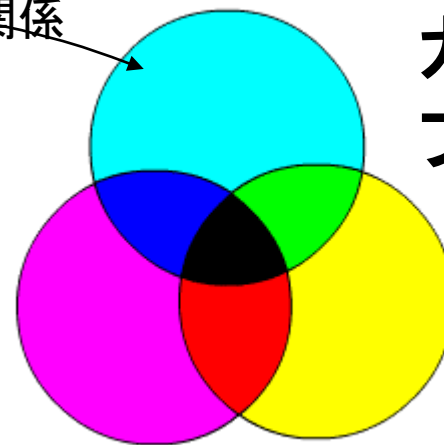
- ▶ 各色を混ぜ合わせると，いろいろな色ができる。マゼンタ・シアン・イエローを同じ割合で混ぜると黒になる。

カラーテレビ

赤、R(red)
緑、G(green)
青、B(blue)



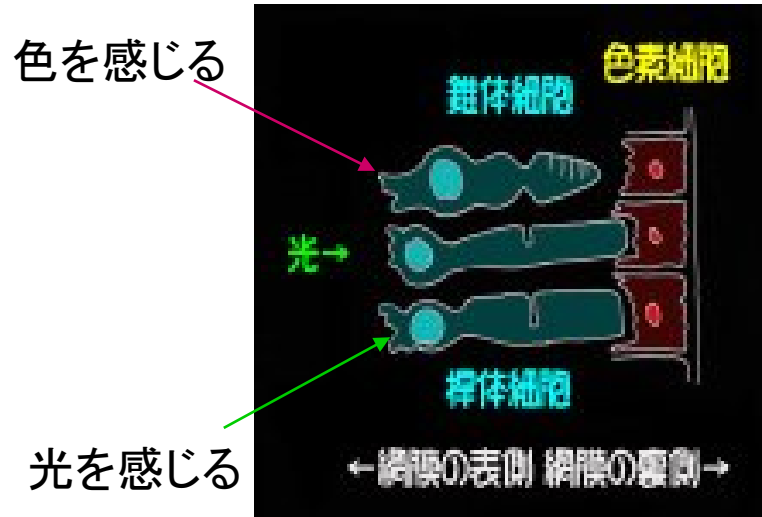
補色の関係



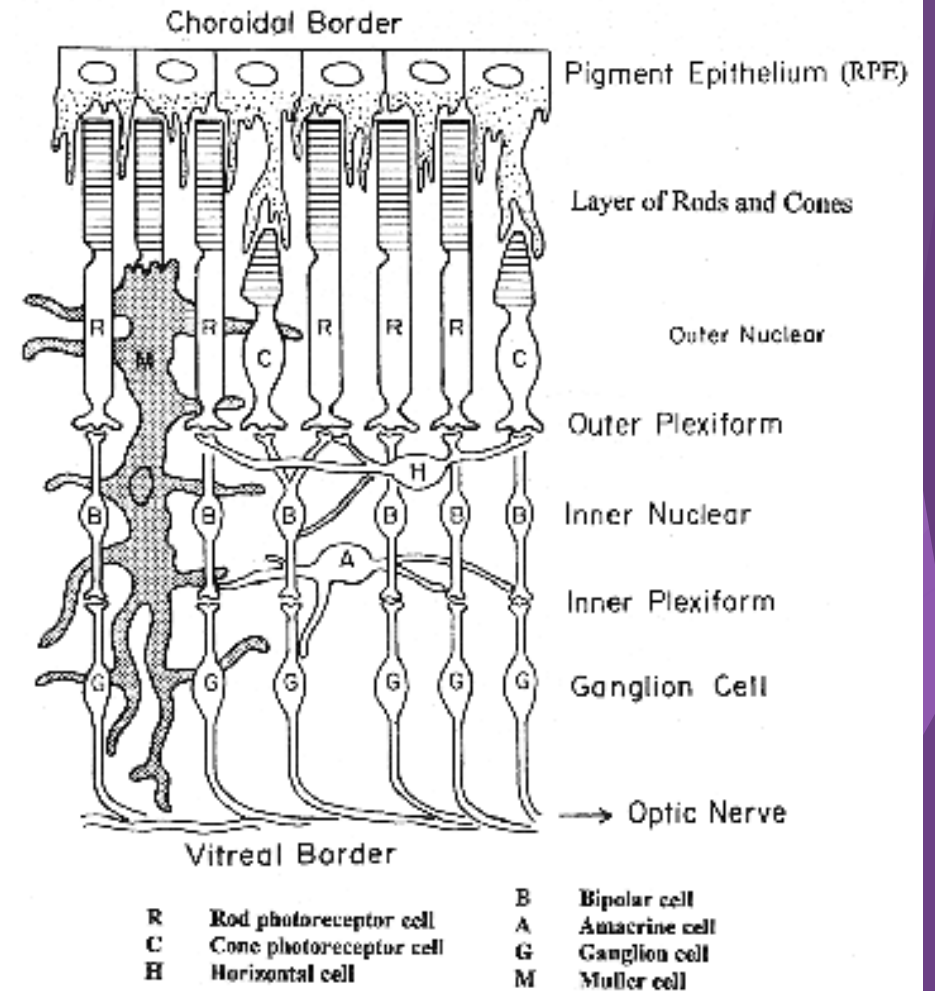
カラーフィルム カラーフィルタ プリンタ

マゼンタ、M(magenta)
シアン、C(cyan)
イエロー、Y(yellow)

色を感じる細胞

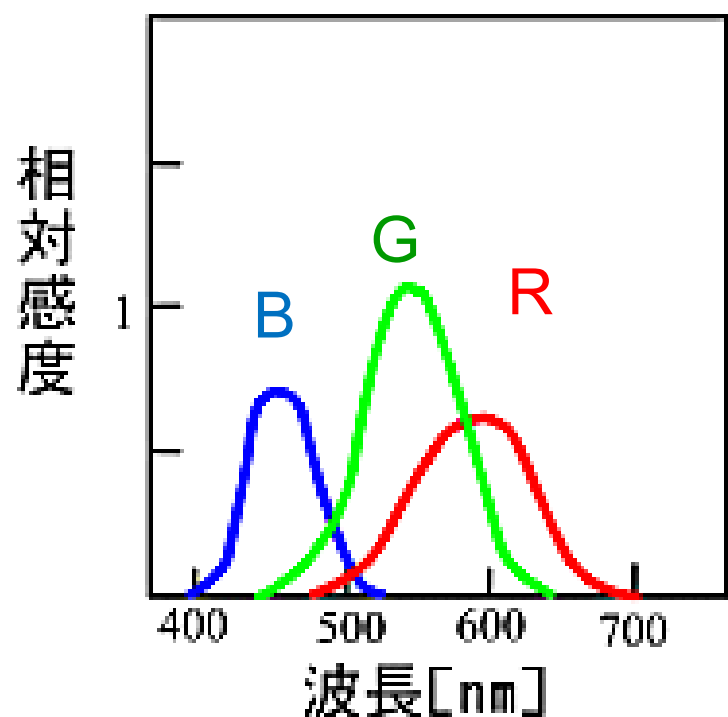


なぜ3原色で表せるのでしょうか。それは人間の色を感じる細胞が**3種類あるから**です。これらの細胞は**錐体**（すいたい）と呼ばれ、三種の**錐体の送り出す信号の強さの違い**によりさまざまな色を感じることができます。



色の数値化（1）：RGB感度曲線

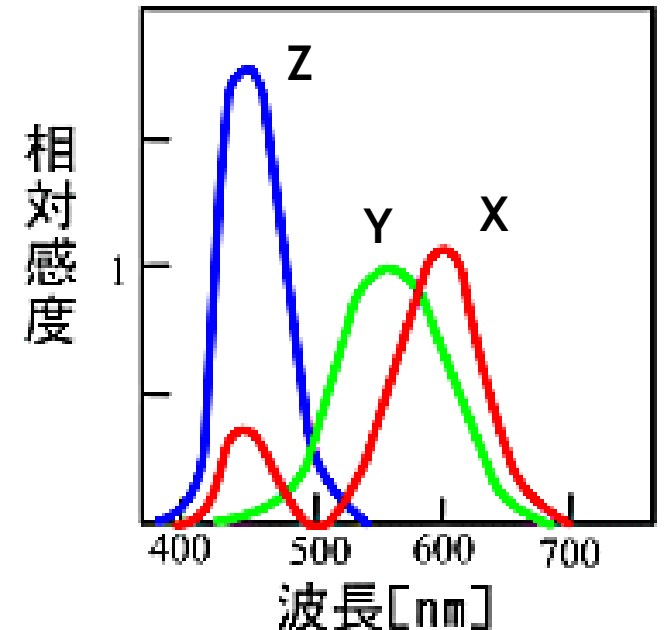
- ▶ RGBを感じる細胞の3色の感度曲線をRGB感度曲線といいます。



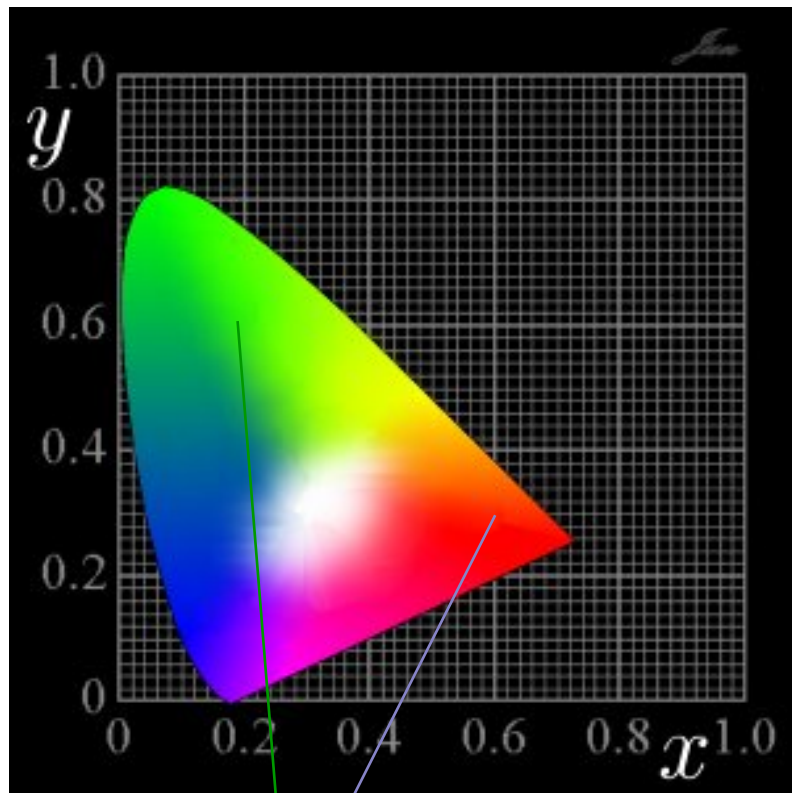
- RGB感度曲線は、特徴的な波長（R,G,B）で一つのピークをもつ曲線になります。
- 人間の眼では、主に感度領域の中央（緑色の光）で明るさを捉え、感度領域の両端（青や赤）で色合いを決めているのです

色の数値化（2）：XYZ等色曲線

- ▶ 実際には感覚的な3原色RGBだけでは表せない色もあるので、機械による測色、表色、目の波長感度特性を詳しく調べて数値化した“表色上の3原色”である3刺激値XYZを使います。
- ▶ XYZ等色曲線は3つの刺激値X,Y,Zを使って表す表色系で、これだとXは赤・青2つのピークをもち、Zは青の領域にピークをもつため、XとZを使って紫を表現できます。
- ▶ この等色関数は1931年CIE(国際照明委員会)で定められ、現在にいたるまで使われています。すべての色はXYZの3刺激値で与えられます。



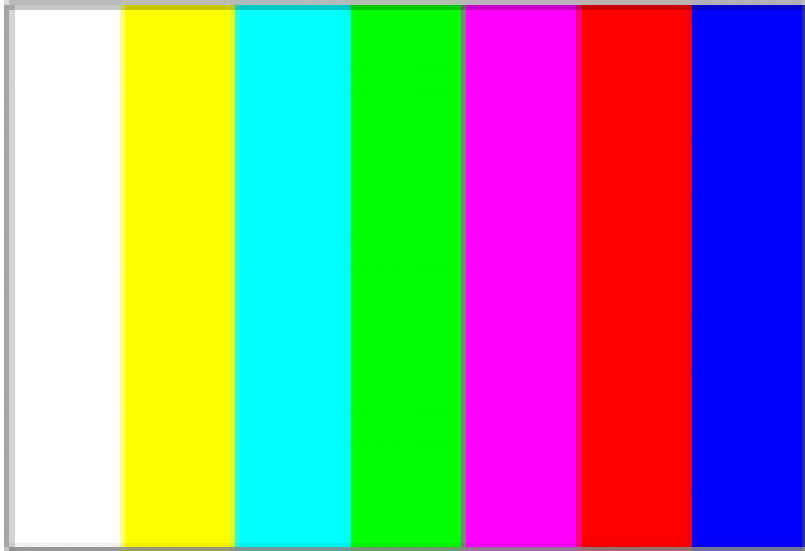
CIE色度図



例 (0.6, 0.3)→赤
(0.2, 0.6)→緑

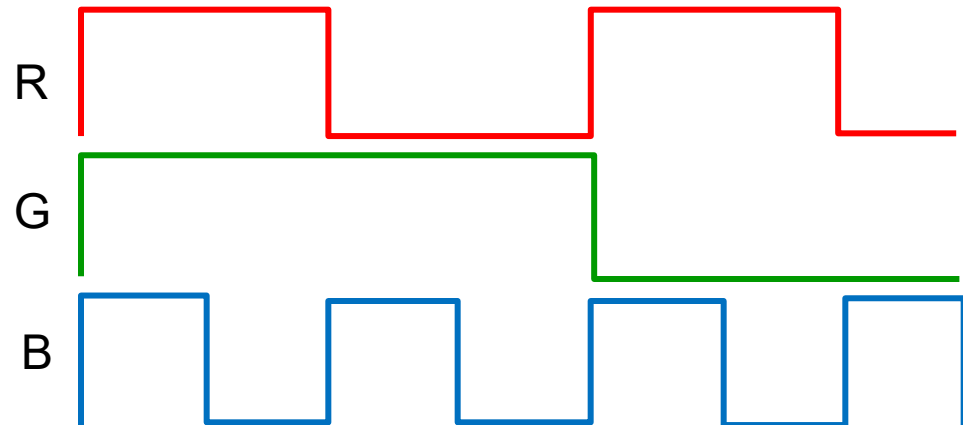
- ▶ **表色**（色を表す）のためには、一般に3つの数値が必要ですが、明るさの情報を犠牲にして2つの数値で色を表し、2次元の図に表現したものを、**色度図**といいます。
- ▶ ここで、 XYZ から $x=X/(X+Y+Z)$, $y=Y/(X+Y+Z)$ という正規化変換をして、 x 、 y 2つの座標系で全ての色を表すのが、図に示すCIEの色度図です。
- ▶ x , y とRGBの関係は、
$$x = 0.6R - 0.28G - 0.32B$$
$$y = 0.2R - 0.52G + 0.31B$$
で表されます。

カラーバー



- ▶ White=R+G+B,
Yellow=R+G,
Cyan=G+B,
Magenta=R+B

色	白	黄	シア ン	緑	マゼ ンタ	赤	青
R	1	1	0	0	1	1	0
G	1	1	1	1	0	0	0
B	1	0	1	0	1	0	1



7.3 貴金属の色

- ▶ さて、話を貴金属の色に戻しましょう。
- ▶ 3つの貴金属である金、銀、銅の分光反射率
- ▶ (反射スペクトル) を示します。

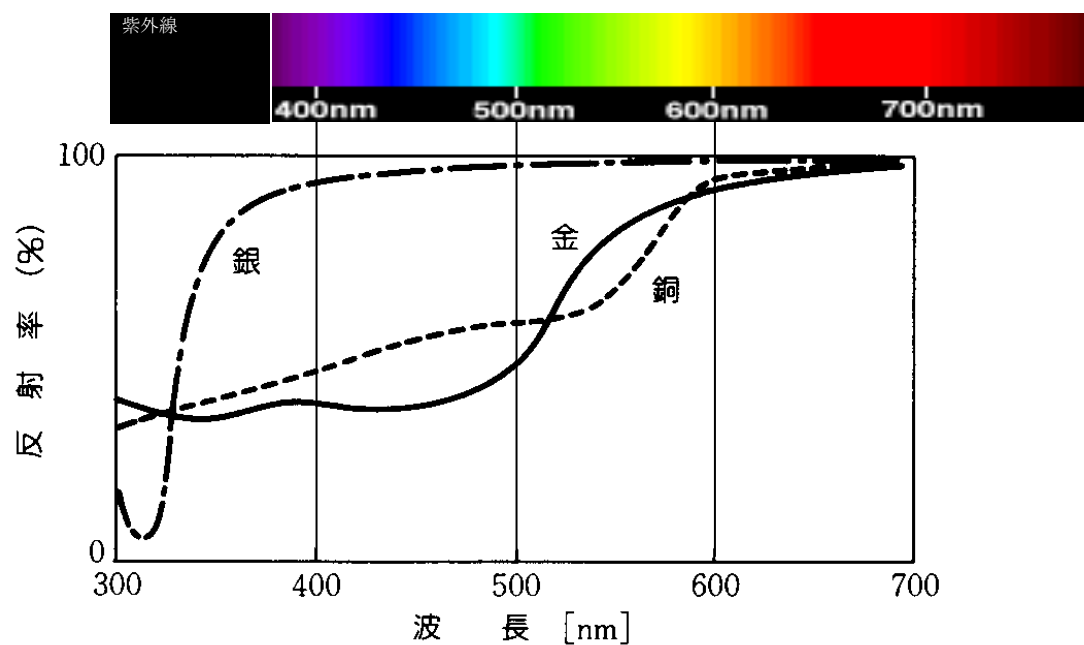
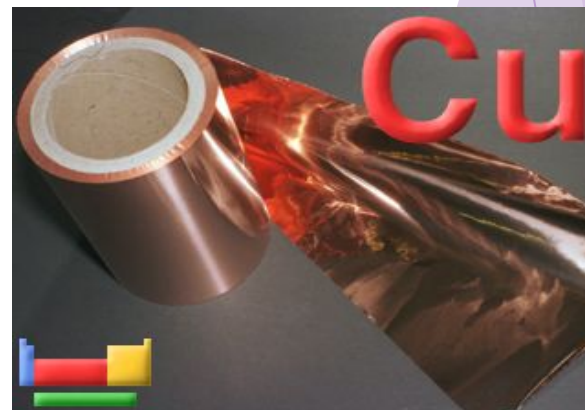
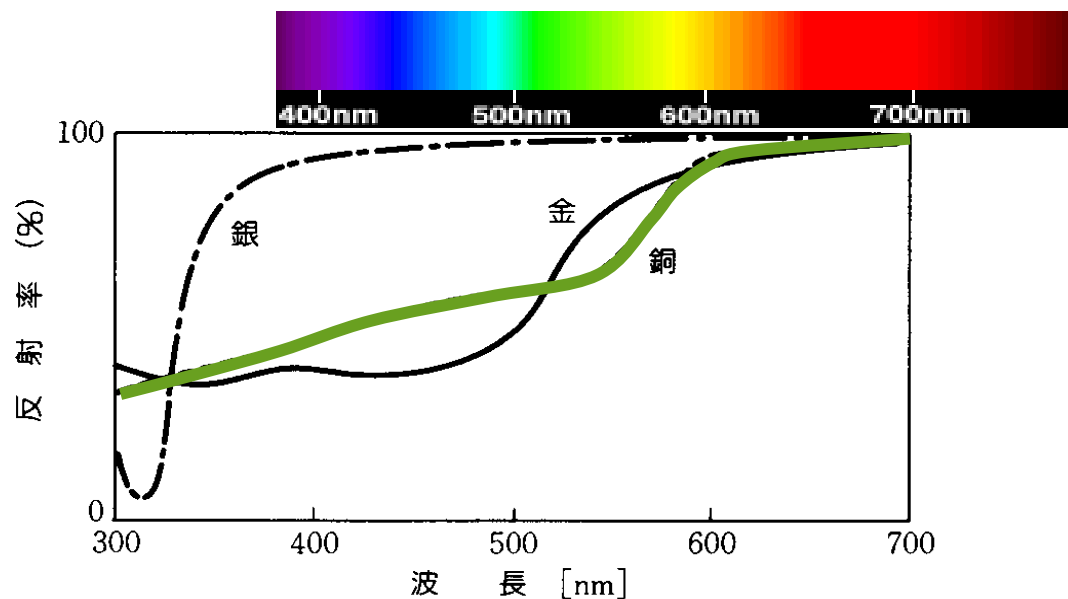


図3 金、銀、銅の反射スペクトルと各波長の色

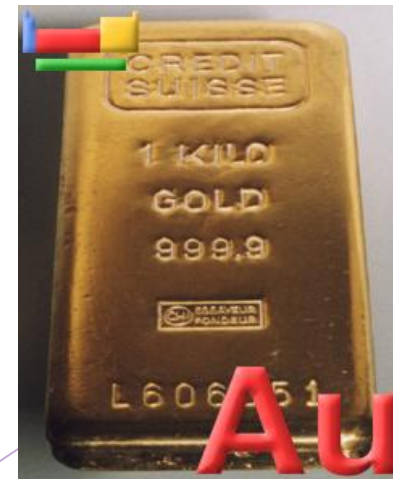
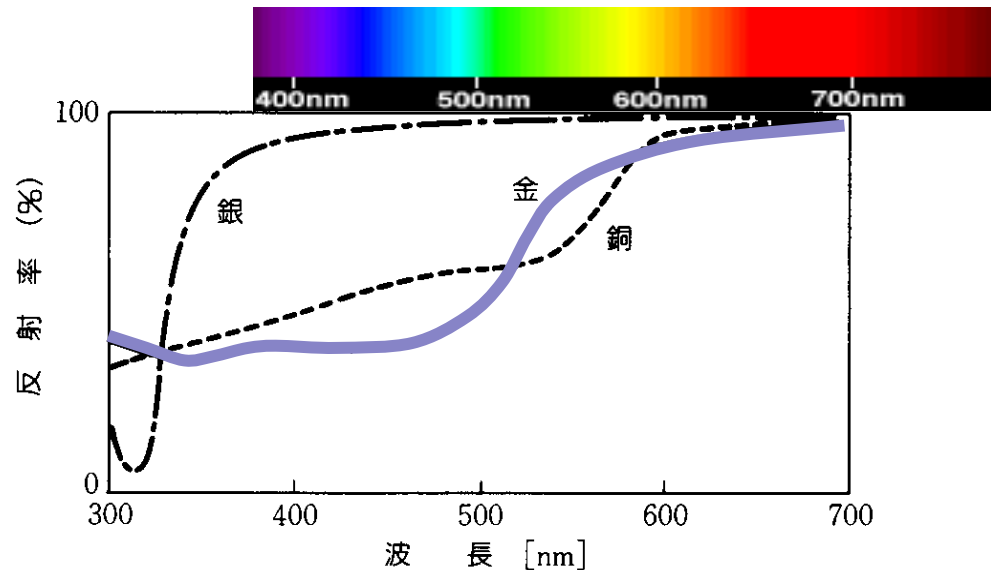
銅の色

- ▶ 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。



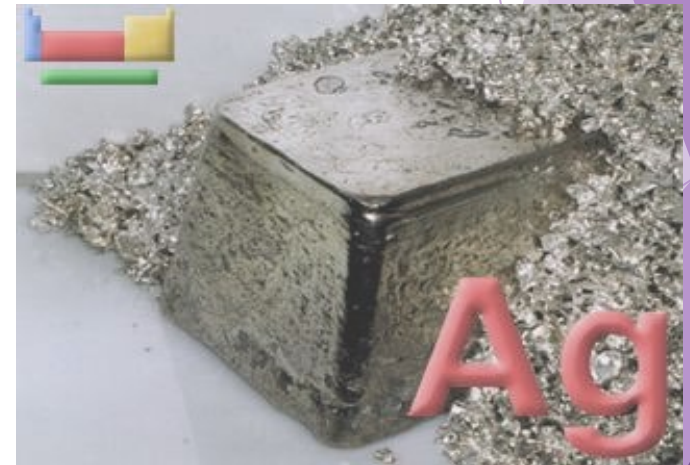
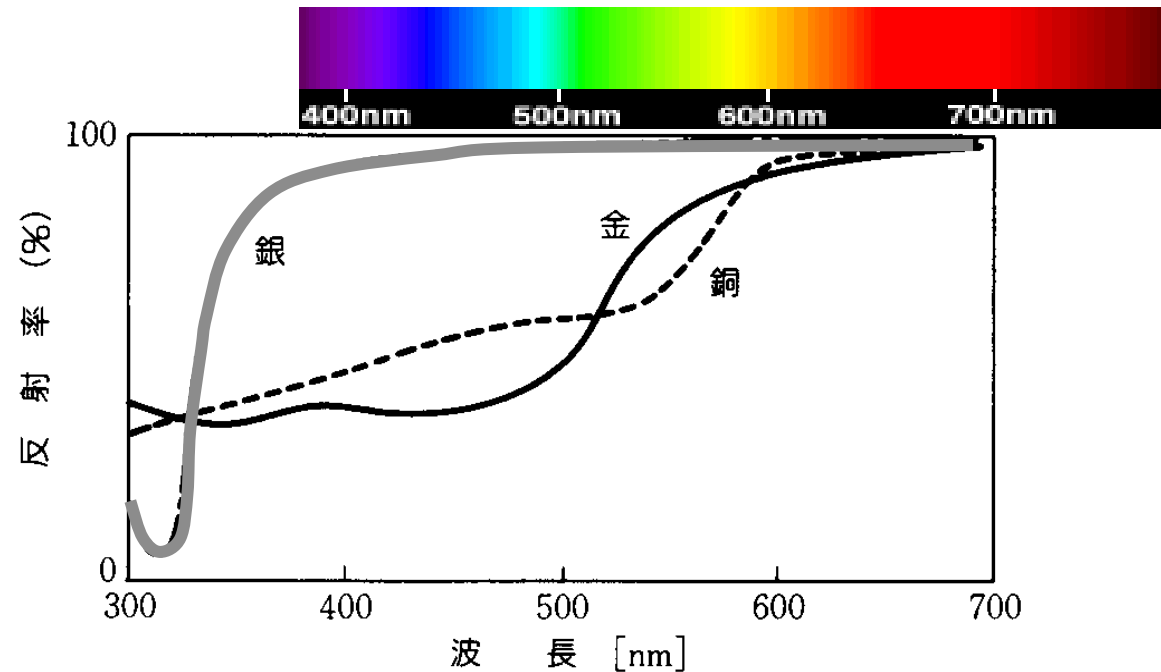
金の色

- ▶ 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。



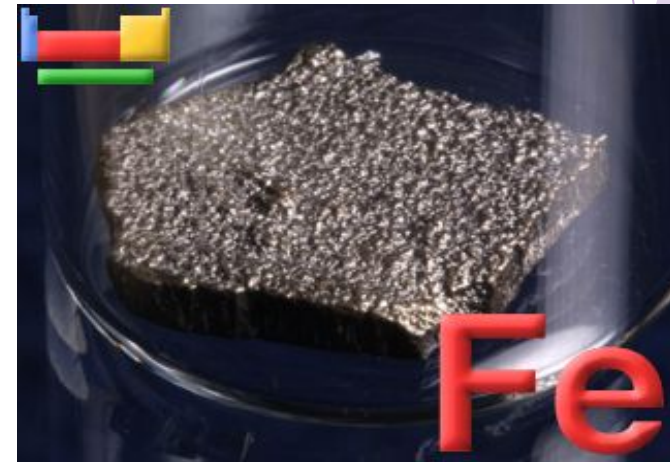
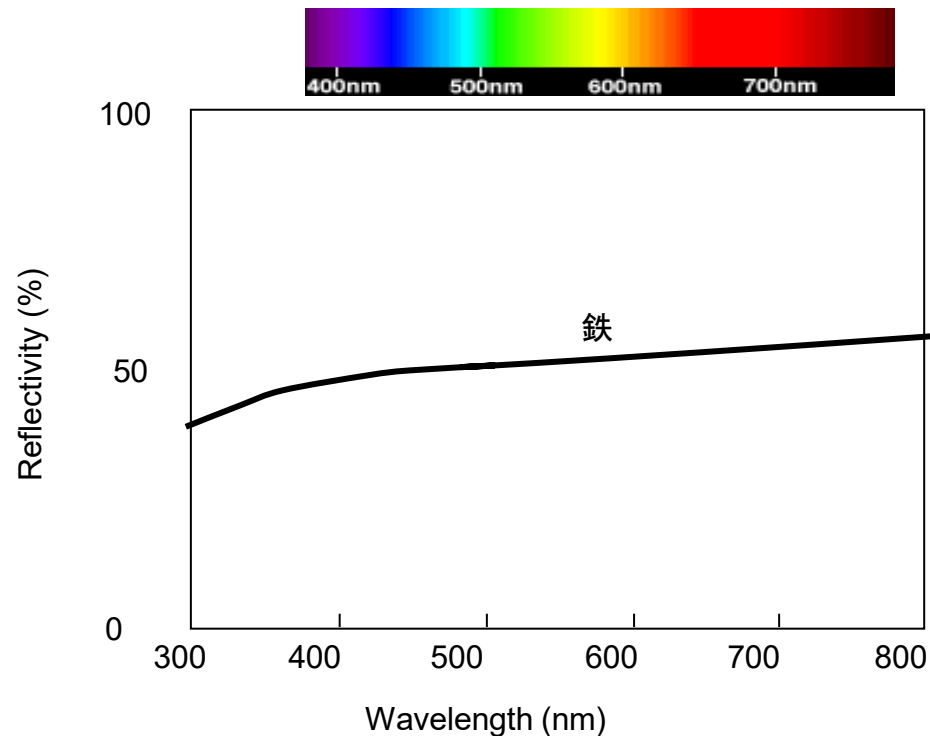
銀の色

- ▶ 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。



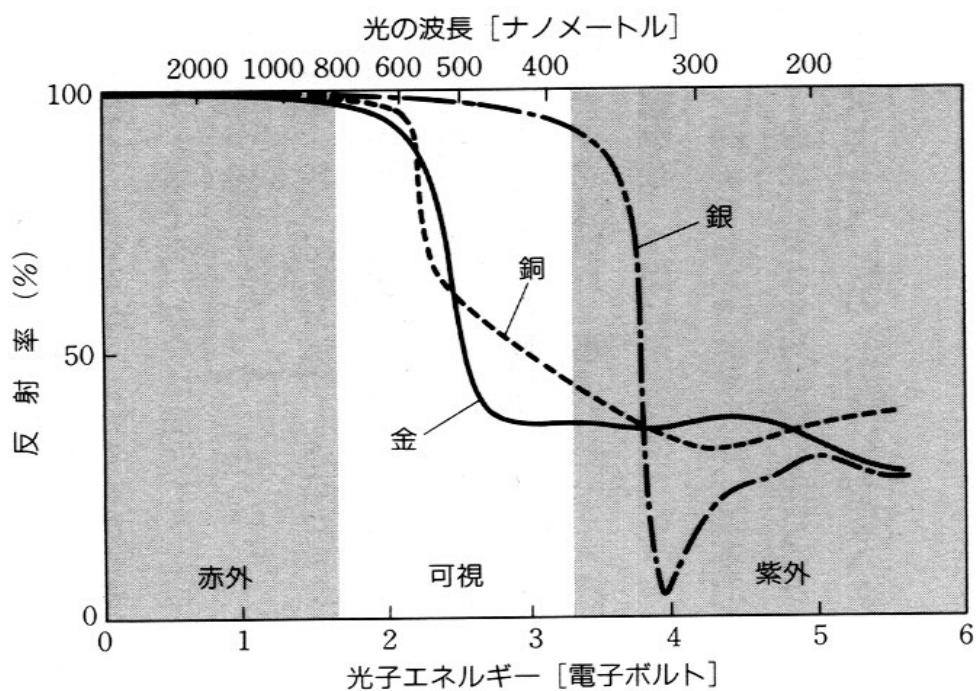
鉄の色

- ▶ 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。



7.4 貴金属の反射スペクトルの物理的起源

- ▶ 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。

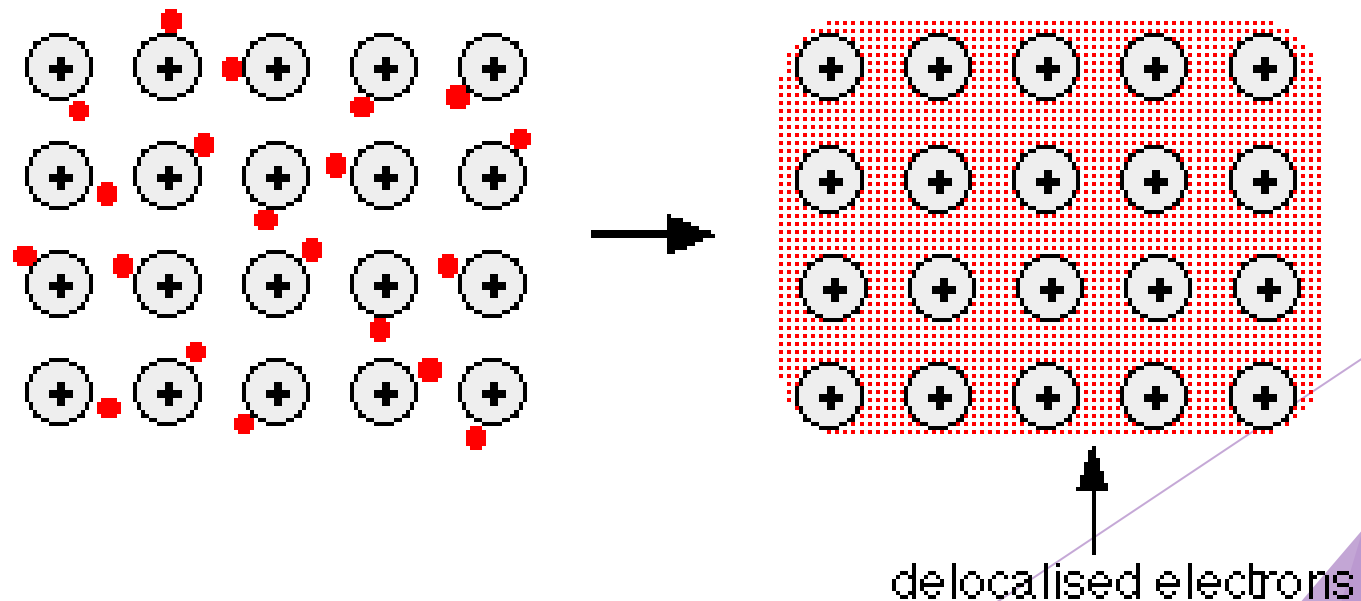


図を見ると全ての貴金属で、長波長の極限(光子エネルギーゼロ)において反射率は100%になっています。

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

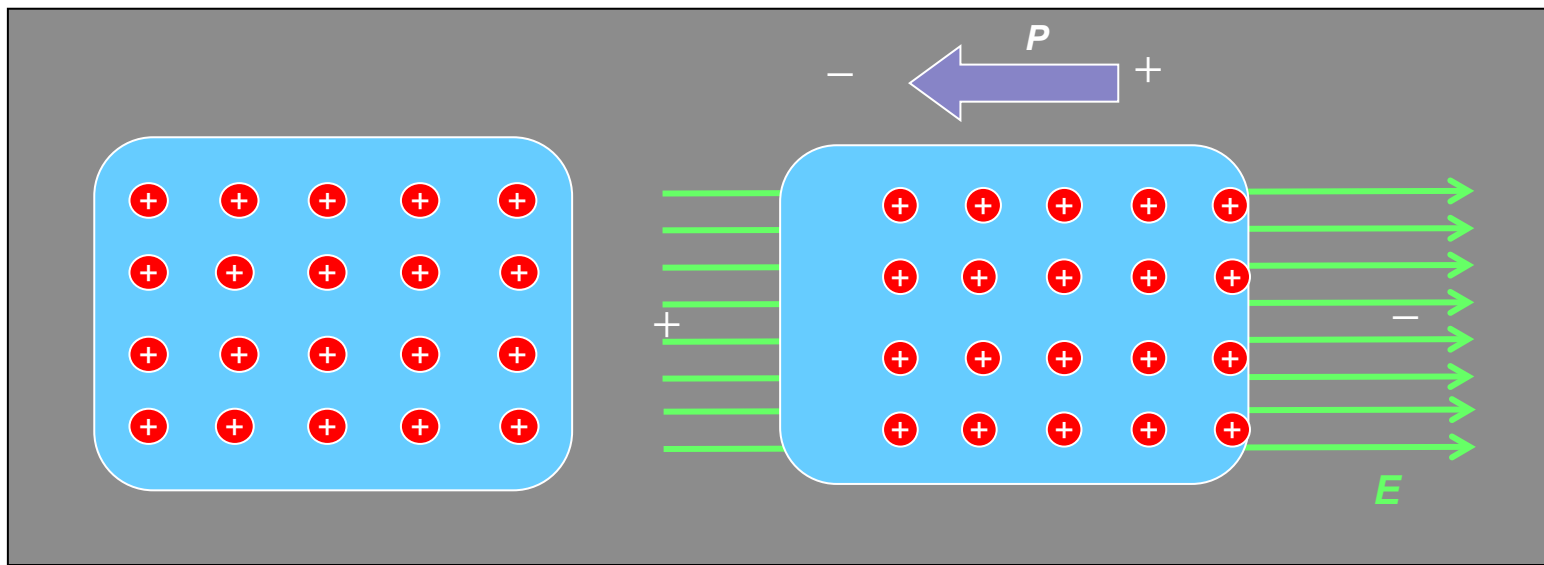
金属の特徴

- ▶ 自由電子が結晶全体に広がり、自由電子の海に原子核が浮かんでいます。原子間の結合は、電子が担っています。
- ▶ これが、金属の展性・延性、高い導電率、高い熱伝導率、さらには、高い反射率の原因となっているのです。



周波数ゼロの極限で100%反射する原因

- ▶ 金属中に光がはいると金属中に振動電場ができますが、この電場を受けて自由電子が加速され集団的に動きます。
- ▶ 電子は負の電荷を持っているので、電位の高い方に引き寄せられ、その結果電位の高い方に負の電荷がたまり、電位の低い側にプラスの電荷がたまって、逆極性の電気分極が起きます。



$$D = \epsilon_0 E + P$$

自由電子の電子分極の古典電子論

慣性項

- ▶ 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、自由電子に対する運動方程式は、

$$m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = qE$$

摩擦項(電子散乱)

- ▶ ここで、 E 、 u に $e^{-i\omega t}$ の形の波動解を仮定し、代入すると

$$\left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau}\right) u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t)$$

が得られます。

電子分極の古典電子論 つづき

- ▶ これより変位 u は E の関数として次のように表されます。

$$u_0 = qE_0 / \left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau} \right) = -\frac{q}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0$$

- ▶ 自由電子による分極 $P = -Nqu$ の式に代入し

$$P_0 = Nqu_0 = -\frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0$$

の式を得ます。

Drudeの式

分極

- ▶ $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$D_0 = \varepsilon_0 E_0 + P_0 = \varepsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \equiv \varepsilon_r \varepsilon_0 E_0$$

- ▶ これより、Drudeの式が得られます。

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m^* \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}$$

ここに $\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m^* \varepsilon_0}$ です。

①電子散乱（減衰項）のない場合

▶ $\tau \rightarrow \infty$ とすると

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

の形に書けます。

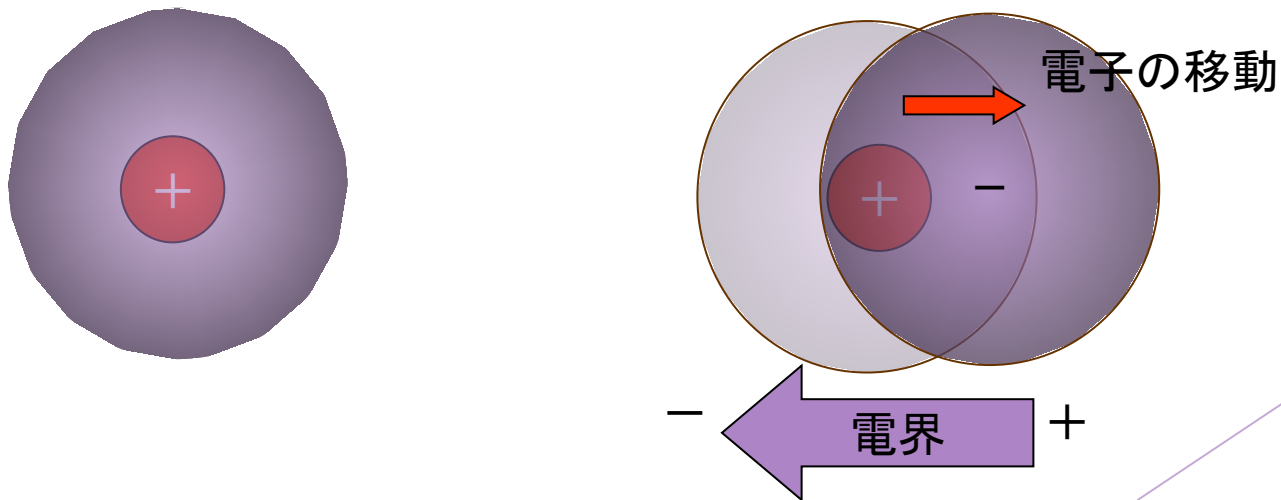
$$~~m^* \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{du}{dt} = qE~~$$

- ▶ この式より、 $\omega = \omega_p$ (プラズマ角振動数) のときゼロを横切ることがわかります。
- ▶ $\omega < \omega_p$ のとき比誘電率 $\epsilon_r < 0$ となるのです。
- ▶ 負の誘電率は、電界と電束密度が逆向きで、電界が物質内に入り込めないことを意味します。

FAQ

自由電子とプラズマとの関係が分からない

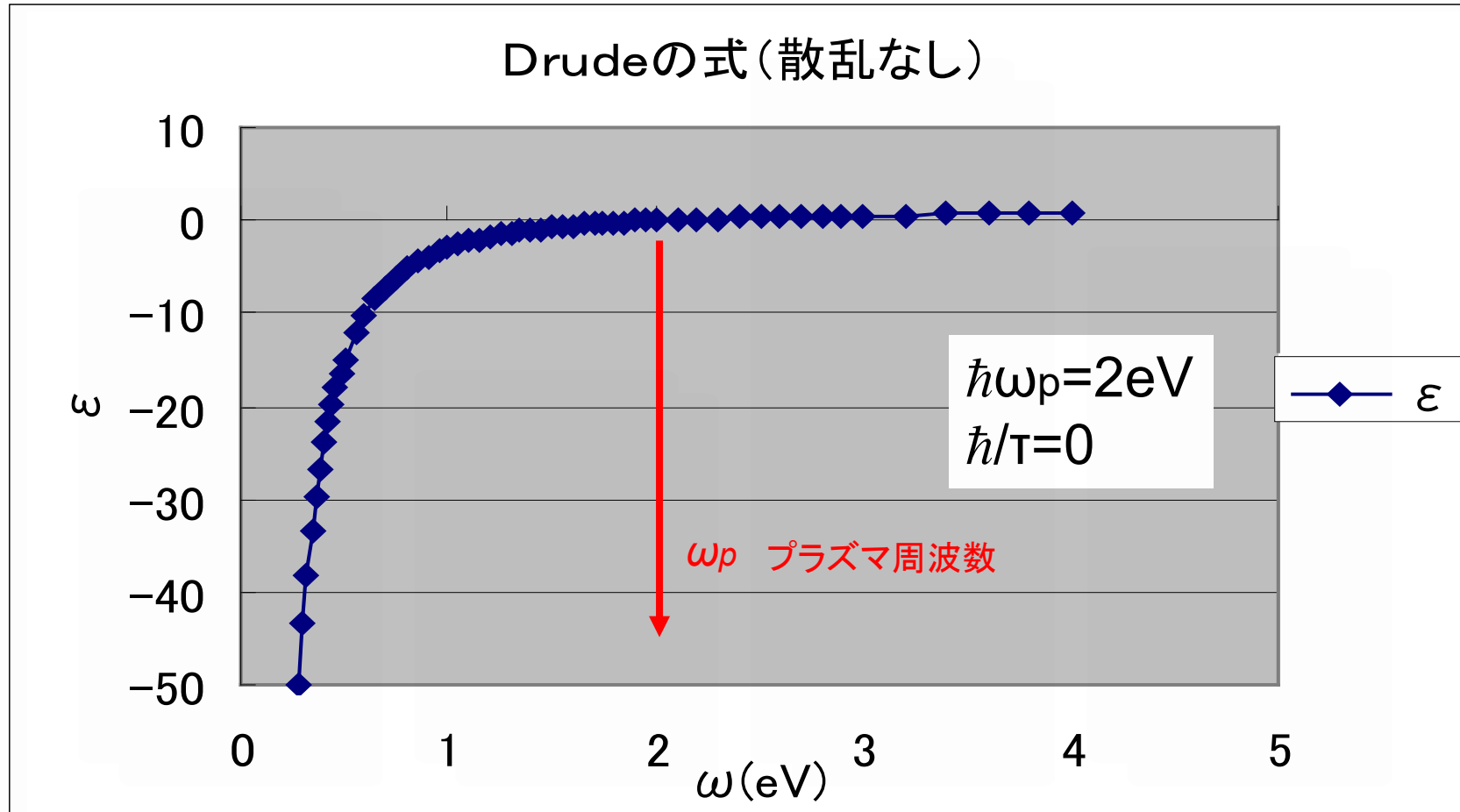
- ▶ 金属は電子がたくさんありますが、全体としては中性です。これは、電子による負電荷の分布の中心と原子核の正電荷の中心が一致しているからです。
- ▶ 光の電界を受けて電子が+側に移動すると、-側には正電荷が残されます。この結果電気分極が生じるのですが、このように正電荷と負電荷が空間的に分離した状態をプラズマというのです。



自由電子プラズマ周波数

- ▶ $\omega = \omega_p$ のとき、電子は角振動数 ω_p で集団的に振動しています。縦波の振動なので、光とは直接相互作用せず、 ϵ を通じて光の反射スペクトルに急激な変化を与えますが、ピークにはなりません。
- ▶ ELS（電子損失分光）を用いると、縦波である電子波との直接の結合が起きるので、 $\omega = \omega_p$ のときに損失スペクトルにピークが生じます。
- ▶ 電子損失は光学的に求められた誘電率から $Im(-1/\epsilon) = \epsilon''/(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ として計算されます。この式は $\omega = \omega_p$ で明確にピークを作ります。

金属の負の誘電率



負の誘電率と反射率

- ▶ 電磁気学によれば、反射率 R は

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

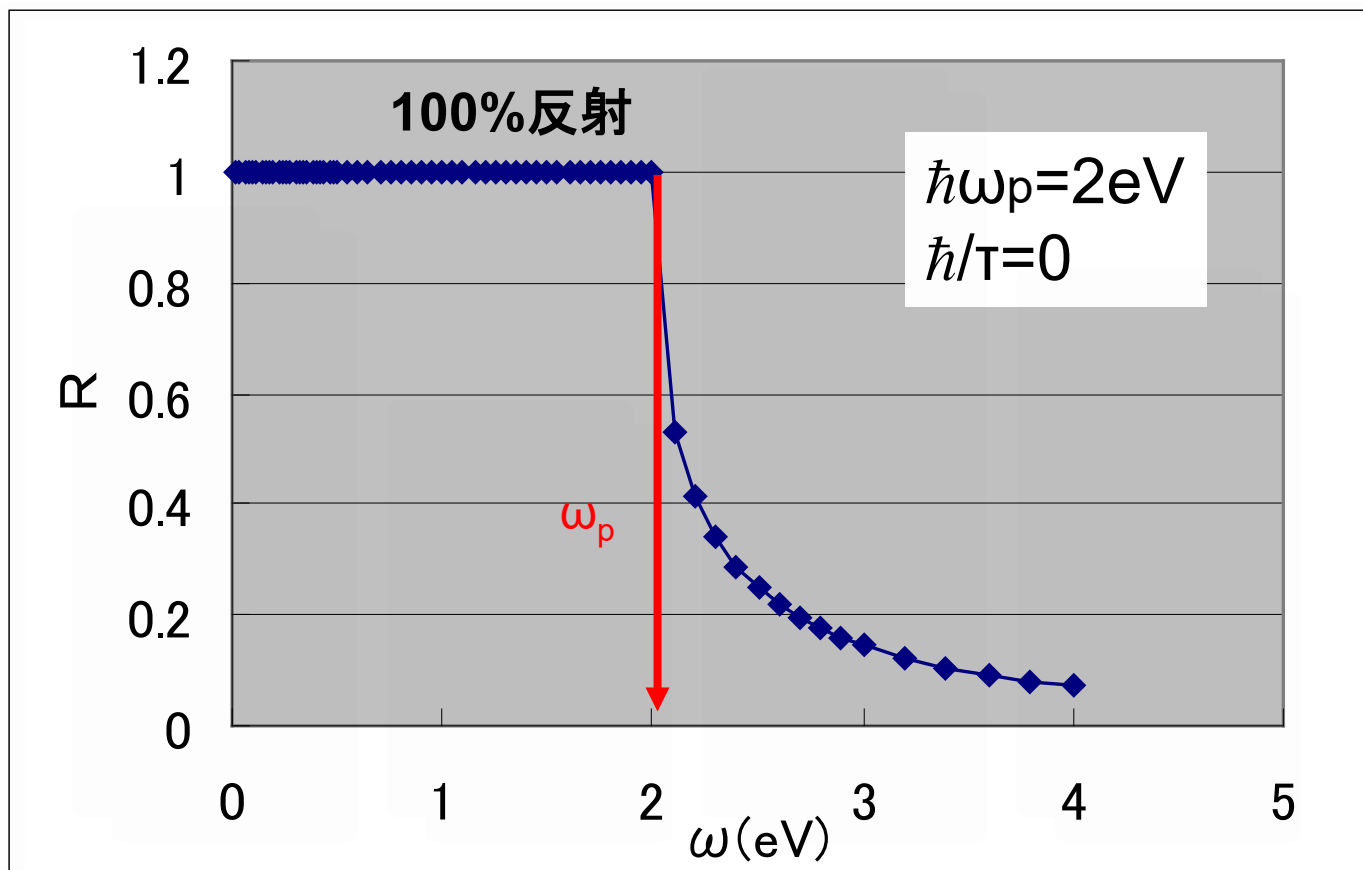
で表されます。もし、**比誘電率 ϵ_r が負の実数ならば**、 a を正の数として、 $\epsilon_r = -a$ と表されるので、これを上の式に代入して

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

- ▶ すなわち**100%反射**します。

反射率スペクトル

(電子散乱のない場合 $\tau \rightarrow \infty$)



②電子散乱（減衰項）のある場合

- ▶ 比誘電率 ε_r は複素数で表され、実数部を ε'_r 、虚数部を ε''_r とすると、 $\varepsilon_r = \varepsilon'_r + i \varepsilon''_r$
- ▶ 実数部、虚数部に分けて書くと下記のようになります。

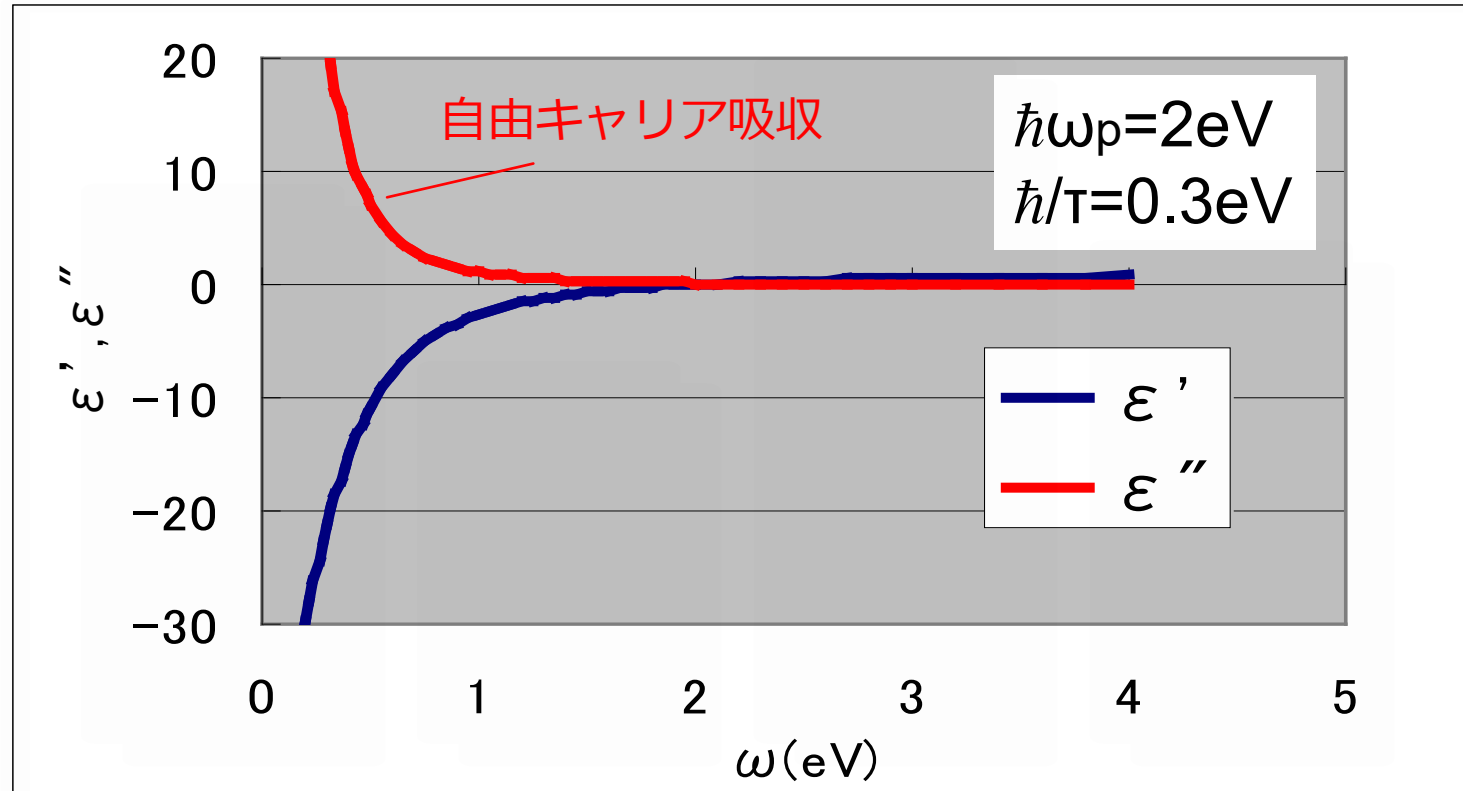
$$\varepsilon'_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \quad \longleftarrow \text{実数部: 電場と電束が同相で振動}$$

$$\varepsilon''_r = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)} \quad \longleftarrow \text{虚数部: 電場と電束の位相が90度ずれて振動}$$

$$\omega_p = \sqrt{nq^2/m\varepsilon_0}$$

は、プラズマ角振動数です。

②電子散乱(減衰項)のある場合の誘電率



- ▶ 誘電率の実数部は $\omega = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2}$ で0を横切ります。
- 誘電率の虚数部は低エネルギーで大きく、エネルギーが高くなるにつれ減少してきます。これが自由キャリア吸収です。

自由キャリア吸収

- ▶ 自由電子は高濃度に不純物を添加した半導体や透明電極にもあります。
- ▶ 誘電損失より**吸収係数**を見積もると右の式になります。ここに n は屈折率です。
- ▶ $\omega\tau \gg 1$ のとき α は ω^2 に反比例します。
- ▶ 一般に τ は ω の関数であるので $1/\omega^2$ 則からずれます。

$$\varepsilon_r'' = \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)}$$

↙

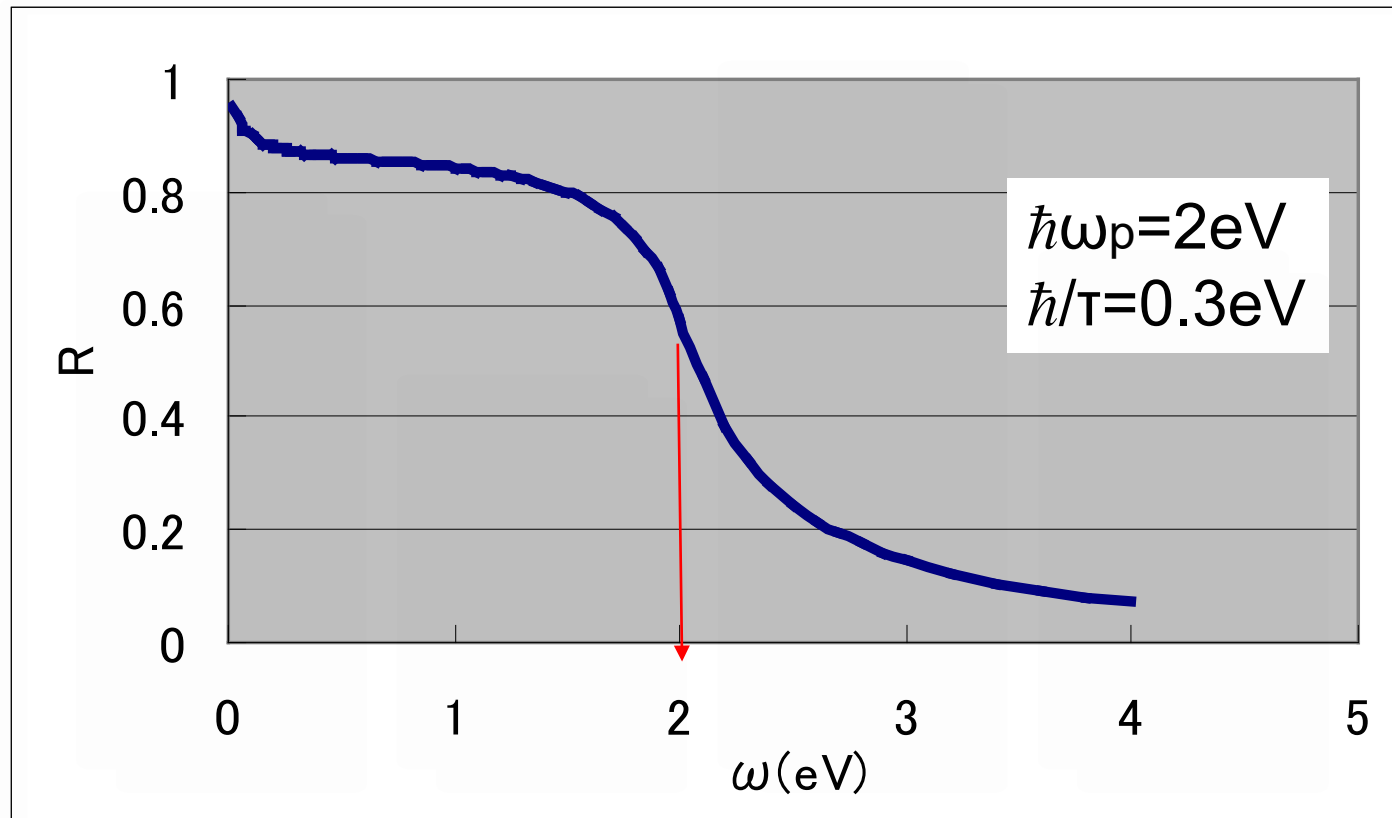
$$\varepsilon_r'' = 2n\kappa$$

↘

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{2\omega\varepsilon_r''}{2n} = \frac{\omega_p^2}{nc\{\omega^2\tau^2 + 1\}}$$

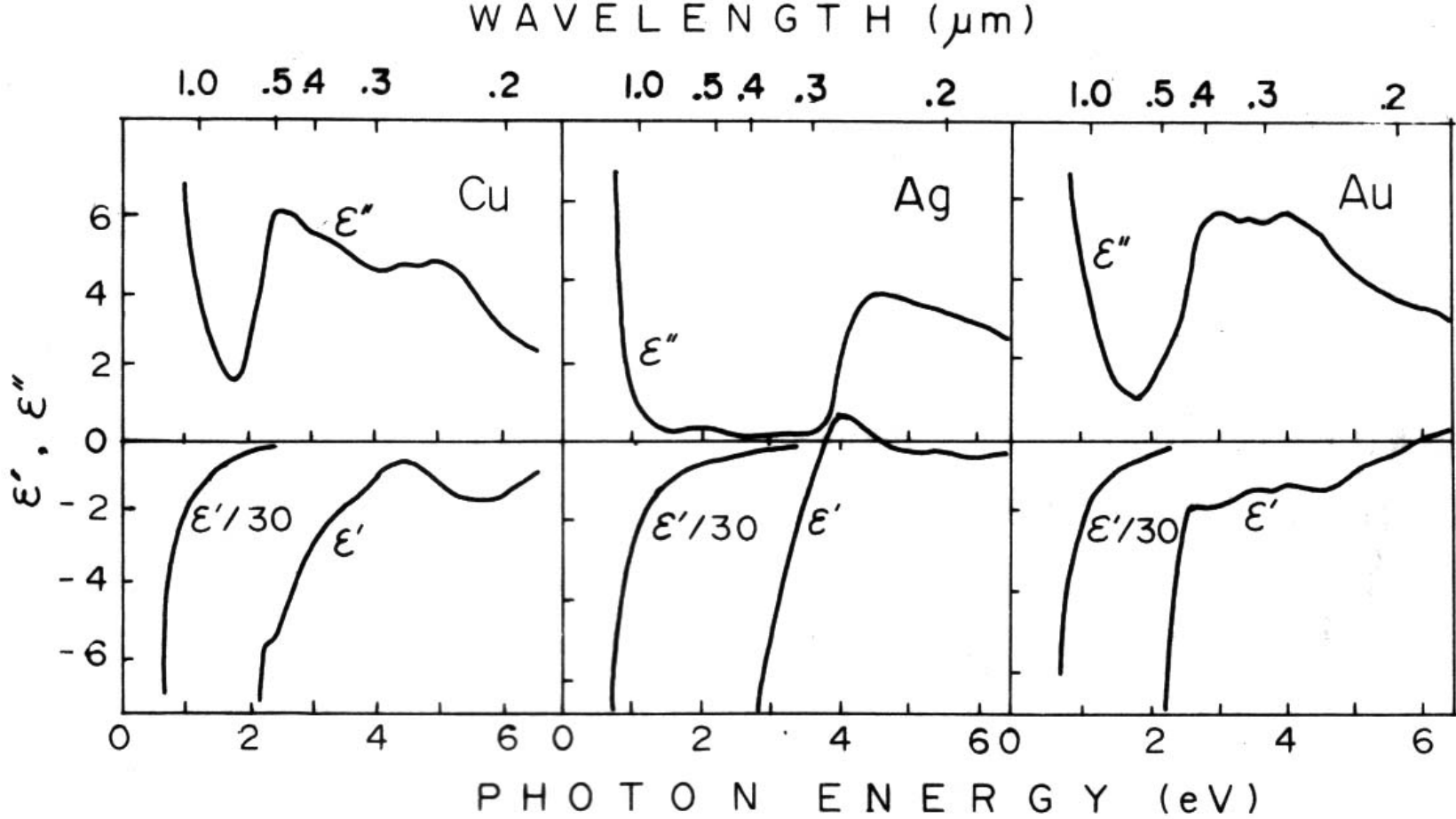
音響フォノン散乱では α は $\omega^{-1.5}$ に比例、光学フォノン散乱では $\omega^{-2.5}$ に比例し、イオン化不純物散乱では $\omega^{-3.5}$ に比例します。

反射率スペクトル (電子散乱を考慮した場合)



このような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よりかなり小さくなっています。

貴金属の誘電率スペクトル



反射率が急落するエネルギー位置が金属によって異なるのはなぜでしょうか？

- ▶ 実際の貴金属の比誘電率のスペクトルは、前図に示すようにこれほど単純ではありません。
- ▶ 比誘電率の虚数部 ε'' 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'' の増大はバンド間遷移が始まることを表しています。古典論の描像でいえば、電子が原子位置にバネで束縛されていることに相当します。

束縛電子(バンド電子)による電子分極

- ▶ 電子の位置を \mathbf{u} 、質量を m 、固有振動の減衰時間を τ_0 とすると、束縛電子に対する運動方程式は、

$$m \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} + \frac{m}{\tau_0} \frac{d\mathbf{u}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E}$$

- ▶ ここで、 \mathbf{E} 、 \mathbf{u} に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、代入すると

$$m \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau_0} \right) u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t)$$

束縛電子の電子分極（つづき1）

- ▶ これより変位 u は E の関数として次のように表される

$$u_0 = qE_0/m \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\omega}{\tau_0} \right) = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0$$

- ▶ 電子分極 $P = -Nqu$ の式に代入し

$$P_0 = Nqu_0 = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0$$

Lorentzの式

- ▶ $D = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$D_0 = \varepsilon_0 E_0 + P_0 = \varepsilon_0 E_0 + \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} E_0 \equiv \varepsilon_r \varepsilon_0 E_0$$

- ▶ これよりローレンツの式が得られます

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{Nq^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i/\tau_0)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau_0}$$

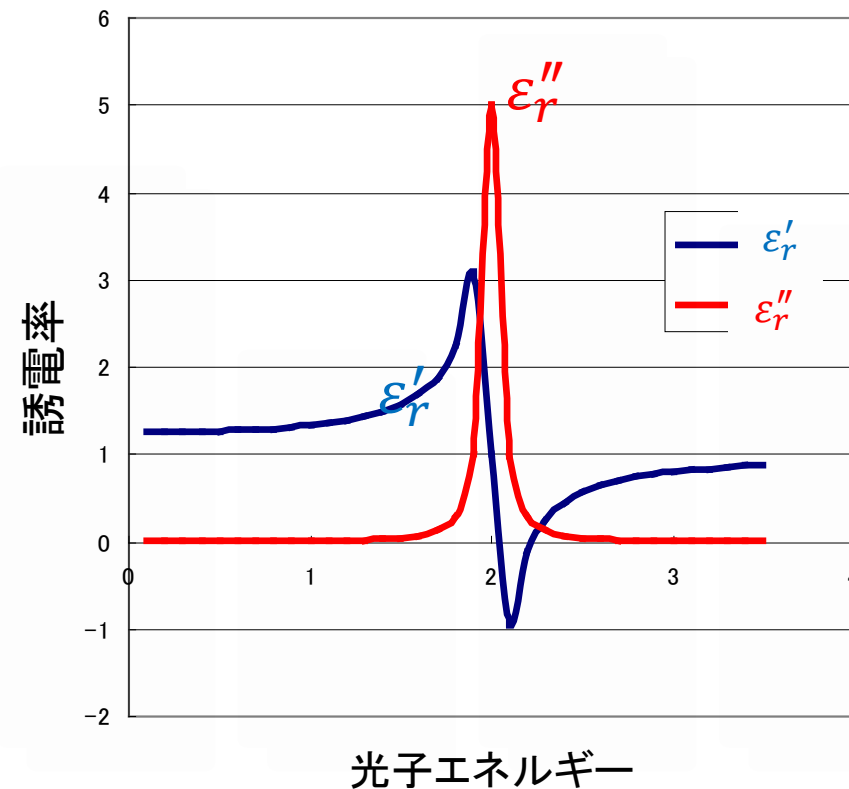
- ▶ ここに $\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m\varepsilon_0}$ です。

Lorentzの式：実数部と虚数部

$$\varepsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

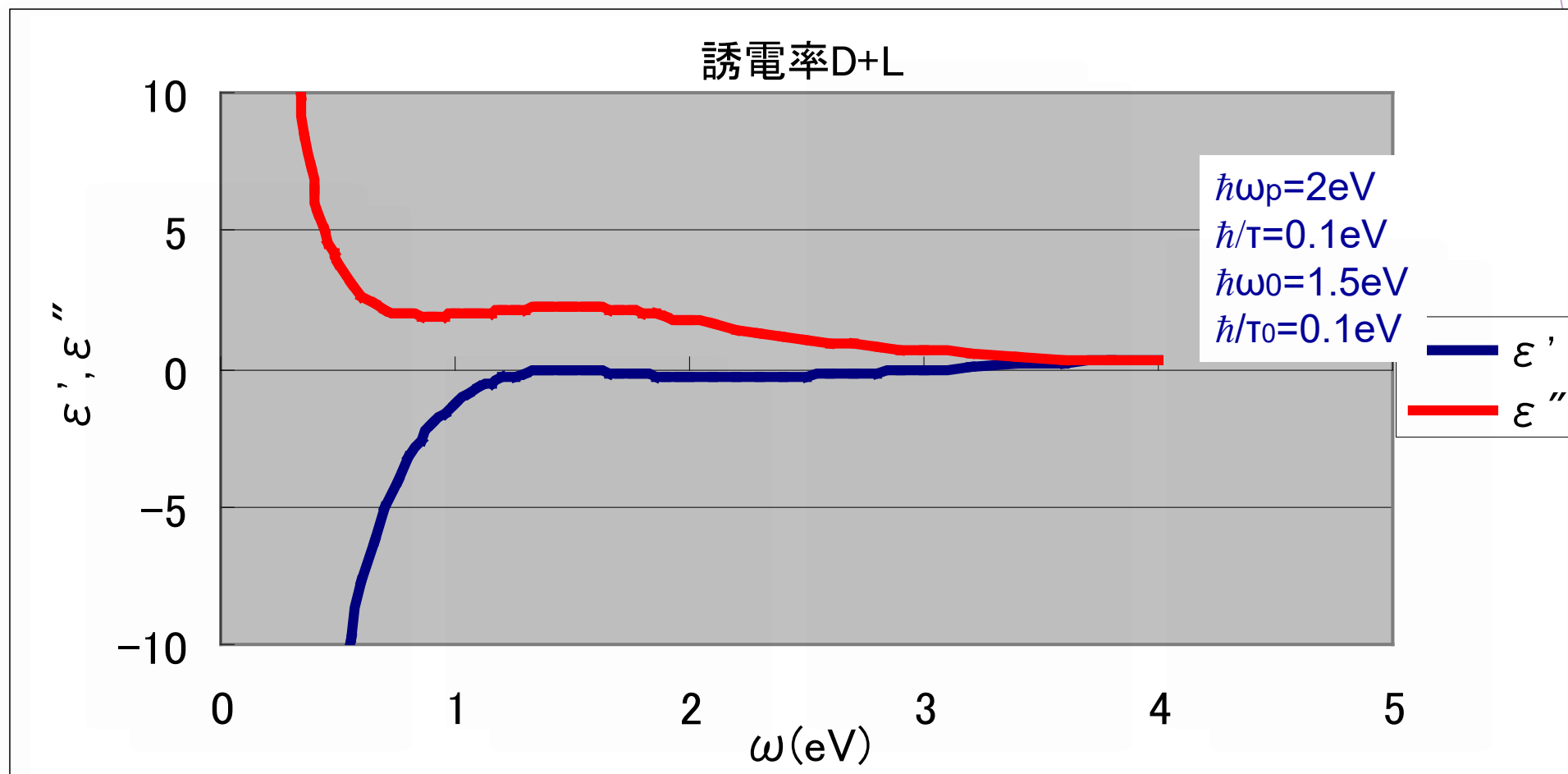
$$\varepsilon_r'' = \frac{\omega_p^2\omega/\tau}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$

- ε_r' は分散型のスペクトル、 ε_r'' は山型のスペクトルとなっています。
- ε_r'' は**損失**をあらわし、吸収スペクトルに対応します。



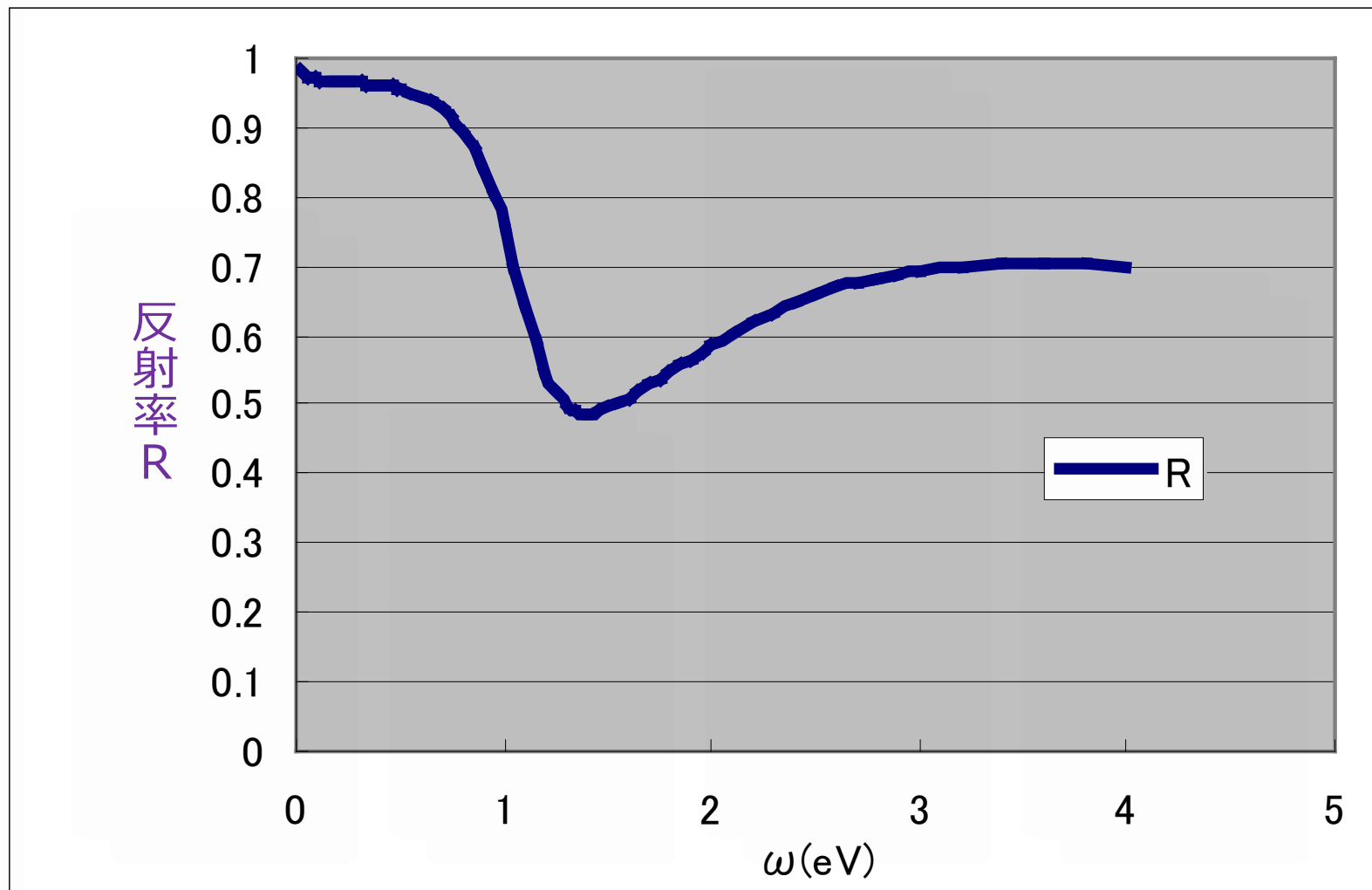
自由電子 + 束縛電子の誘電率

Drude+Lorentz

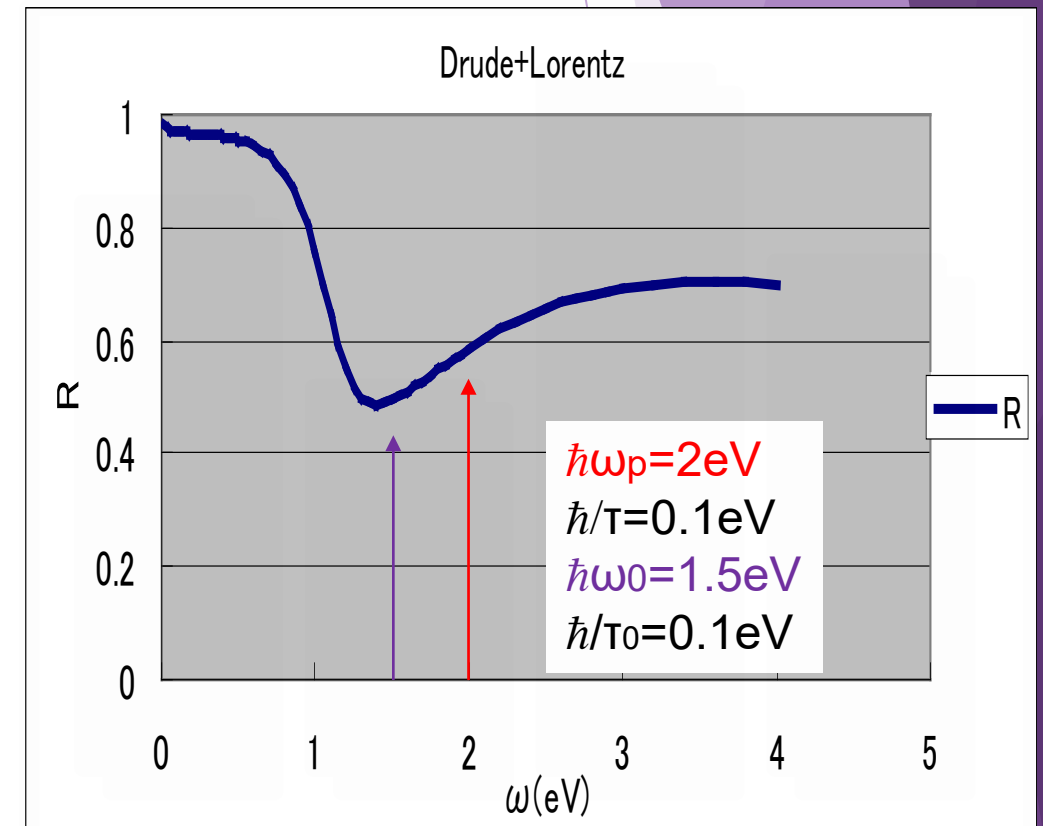
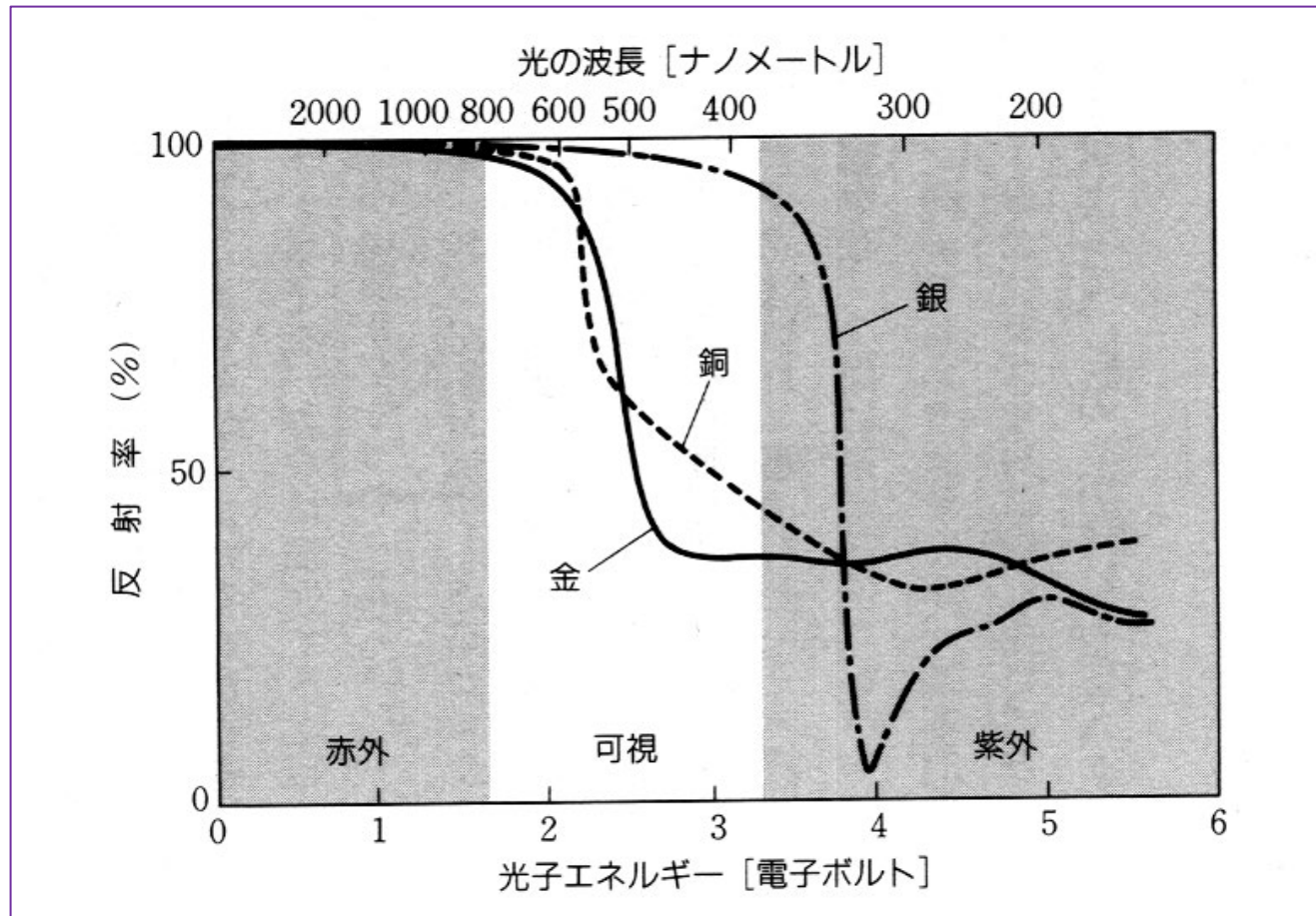


自由電子 + 束縛電子の反射

Drude+Lorentz



実例と比べてみよう

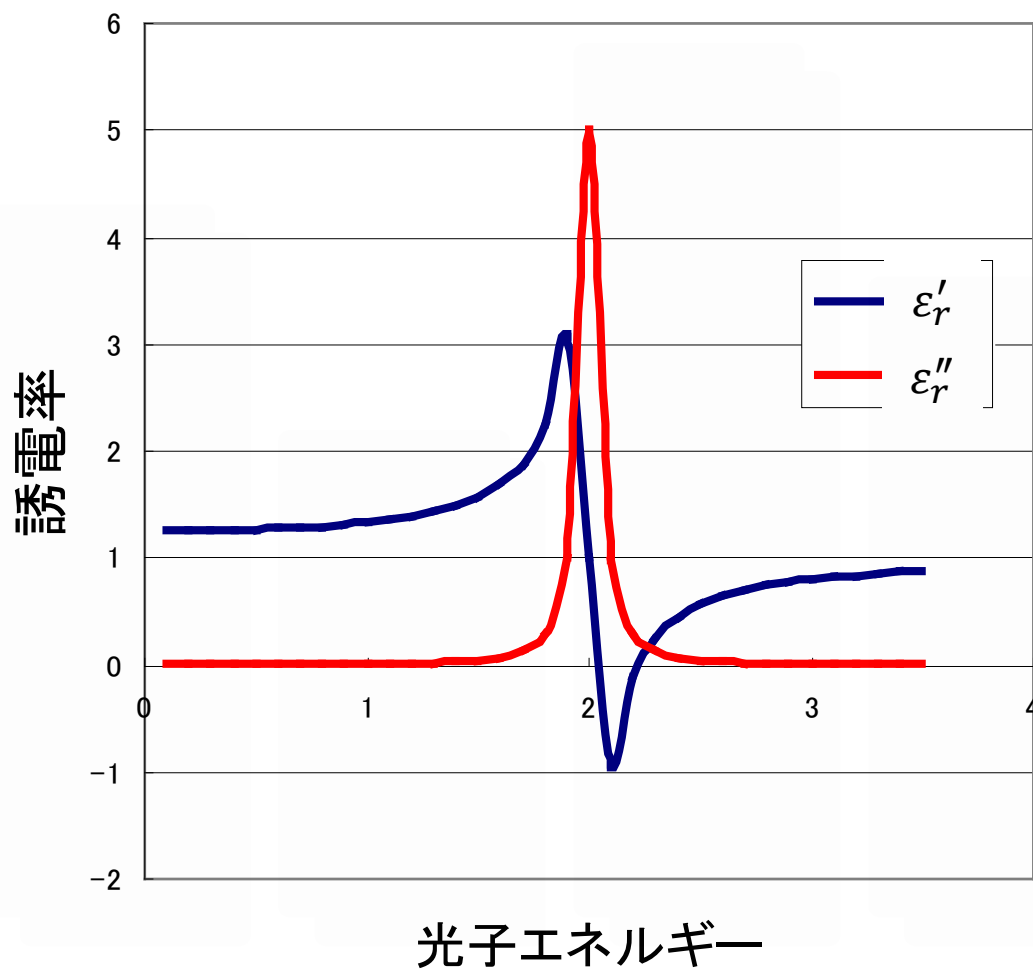


反射率の急落

- ▶ 束縛電子系の光吸収(ローレンツの式で表される)が始まるとその中心エネルギー付近で、 ε' のドローデ曲線にこぶができて誘電率の実数部がゼロを横切り、反射率の急変が起きます。
- ▶ ここでは、古典論なのでバネによる束縛を考えましたが、実際にはバンド間遷移による吸収を考えるべきで、バンド間吸収の始まるエネルギー位置が見かけのプラズマ周波数になり、ここで反射率の急落がおきるのです。

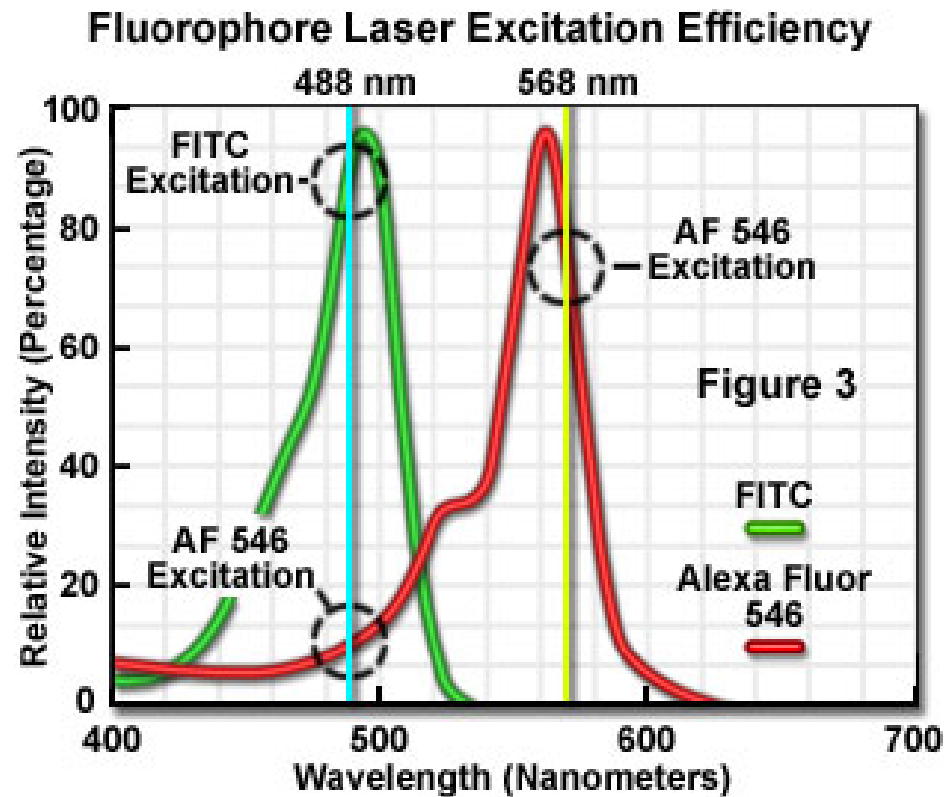
Lorentzの式：実数部と虚数部

$$\epsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$
$$\epsilon_r'' = \frac{\omega_p^2\omega/\tau}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2/\tau^2}$$



束縛電子系の吸収スペクトルの例 1

- ▶ 多くの有機化学物質では、自由電子がないので、束縛電子系によるローレンツ型のスペクトルを示します。



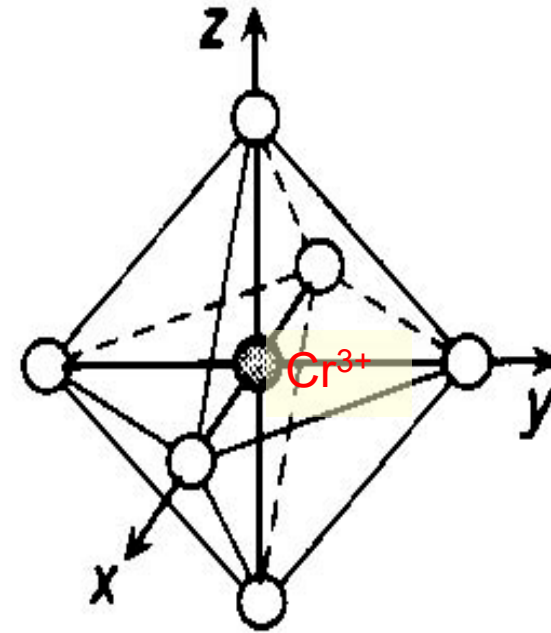
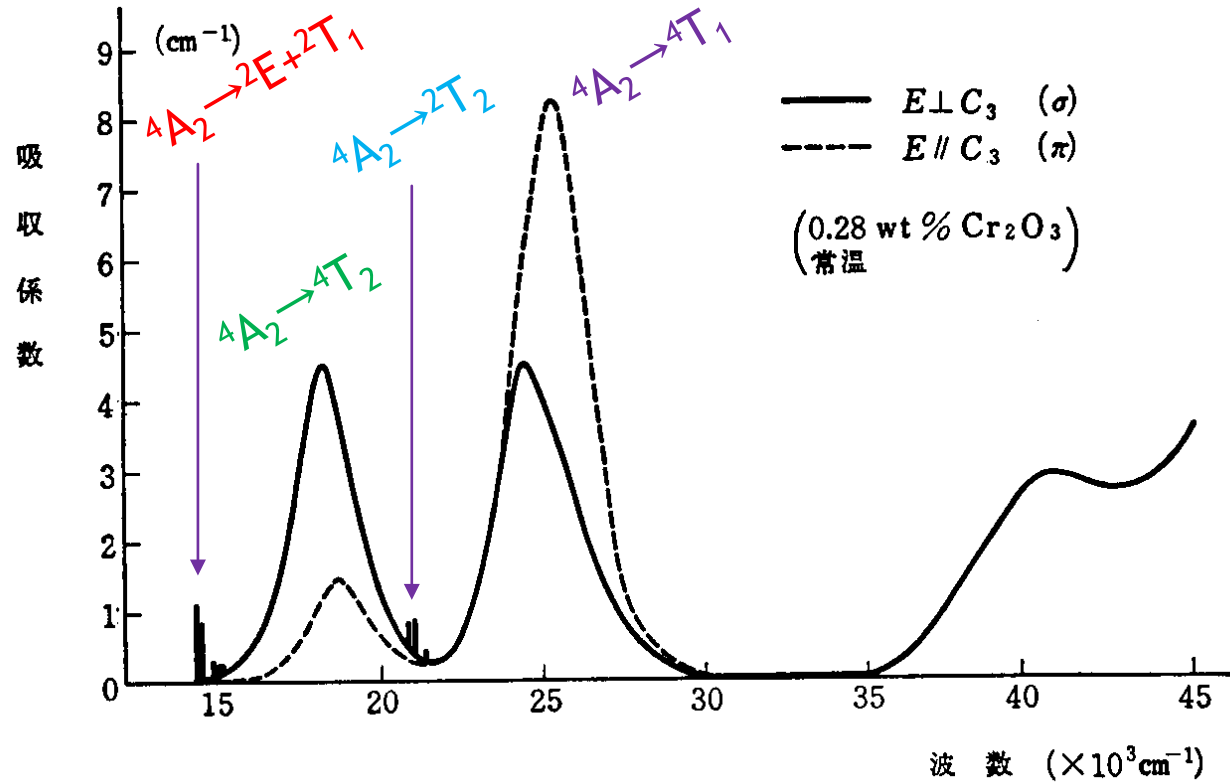
- 通常は、単純な1本のローレンツ曲線で表されることはまれで、いくつかの吸収線の重ね合わせで近似できます。

緑: fluorescein isothiocyanate (FITC)
赤: Alexa Fluor 546, ローダミン誘導体

<http://www.olympusfluoview.com/theory/fluorophoresintro.html>

束縛電子系の吸収スペクトルの例 2

▶ ルビーの吸収スペクトル



第7回のまとめ

- ▶ この講義では、金属の自由電子がもたらすDrude型のスペクトルと、束縛電子系がもたらすLorentz型のスペクトルが、1つの古典的な運動方程式から導かれることを示しました。