

物質の誘電応答

物質を構成する原子核とその周りの電子、或いは金属中のイオン殻と自由電子等は、外部から加えた電場に応答して変位する。その変位が、物質中に双極子モーメントを生じさせる。それが、誘電率を与えるので、物質の誘電応答を考えよう。

誘電応答の種類

1) 電子分極

原子核に対して電子が反対方向に変位して分極する。電子の応答なので早い。

2) イオン分極

NaCl 等のイオン結晶の正負イオンが電場で分極する。重いので遅い。

3) 配向分極

HCl, H₂O, NH₃, HBr 等の永久双極子モーメントを持つ分子の配向。遅い。電場に対する双極子モーメントの方向が揃うことによる分極で、磁化と類似の振る舞いをする。高温ではキュリー則に従う。

可視光などの光に対する応答は、軽い電子分極が重要になる。以下に、電子分極率の簡単なモデルによる導出、金属の外部電場に対する誘電応答を考えよう。

Lorentz の局所場

誘電体や磁性体などの双極子モーメントの立方対称性を持つ結晶を考えよう。一様な電場 E 或いは磁場 H の中に置かれた誘電体、或いは磁性体中の、任意の双極子モーメントが受ける局所場がどの様に表せるかを考えてみよう。その様な局所場を、ローレンツの局所場と呼んでいる。ここでは、電場中の誘電体の例で考える。

この時に、誘電体の形状の考察を簡単にするために、注目する双極子モーメントを中心とする半径 R の球を考える。そうすると、考えるべき電場 F は

- 1) 外部電場 E_0 、
 - 2) 球をくり抜いた後に発生する誘電体表面の誘導電荷が作る電場 E_1 、それに、
 - 3) くり抜いた誘電体球内の他の双極子モーメントによる電場 E_2 、
- の3つがある：

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$$

結果から言うと、立方対称で配列した球内の双極子モーメントの作る電場 E_2 はゼロになり、穴の表面の誘導電荷の作る電場（ローレンツの局所場） $E_1 = P/3\epsilon_0$ が残り、

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}/3\epsilon_0$$

となることを見ていこう。

(1) 球の表面の誘導電荷による電場 E_1

球の表面電荷密度 σ は、分極 \mathbf{P} に等しいので、面素 $d\mathbf{S}$ 内の電荷は $\mathbf{P} \cdot d\mathbf{S}$ で表される。従って、球の中心に生ずる電場は

$$E_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\mathbf{P} \cdot d\mathbf{S}}{R^2} \cos\theta$$

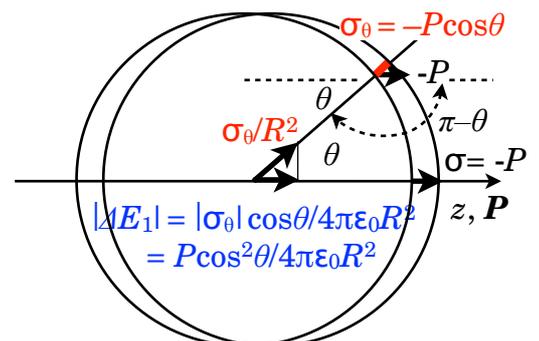
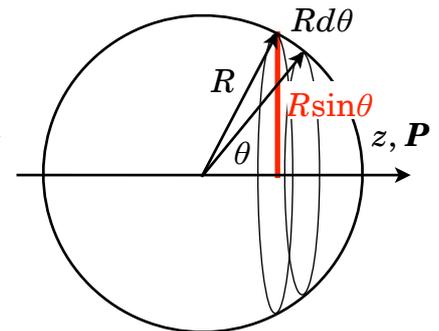
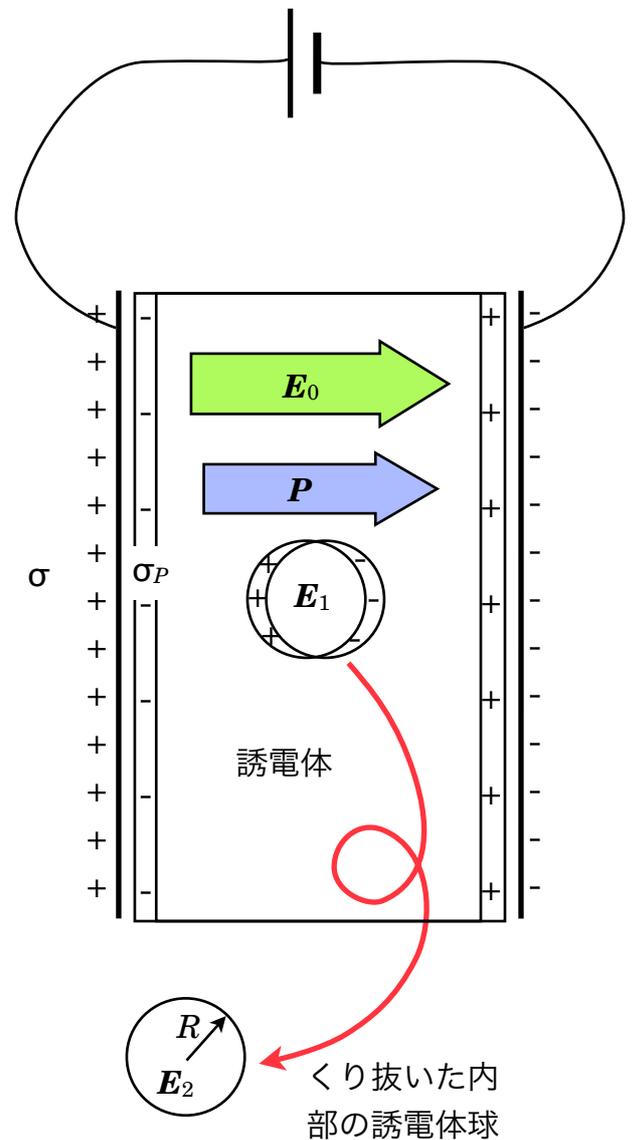
で与えられる。 \mathbf{P} と面素 $d\mathbf{S}$ の内積は

$$\mathbf{P} \cdot d\mathbf{S} = P \cdot 2\pi(R\sin\theta)Rd\theta \cos\theta = 2\pi PR^2 \sin\theta \cos\theta d\theta$$

で与えられるので、 E_1 は、

$$E_1 = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \sin\theta (\cos\theta)^2 d\theta = -\frac{P}{6\epsilon_0} \int_0^\pi d(\cos\theta)^3 = \frac{P}{3\epsilon_0}$$

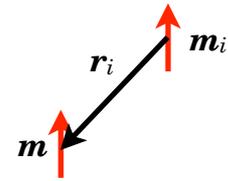
と得られる。



(2) 立方対称的な球内の他の双極子モーメントの作る電場 E_2

球内の双極子モーメントの作る電場を足し合わせて

$$E_2 = \sum_i \frac{3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_i)\mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{m}_i}{r_i^5}$$



を勘定する。もし、全ての双極子モーメントが z -軸に平行であり（変位分極の場合は常に成り立つ）、格子が等方的（立方対称性）であれば $E_2 = 0$ であることが示される。

$\mathbf{m} = (0, 0, m)$ を代入して E_2 は

$$E_2 = m \sum_i \frac{3z_i \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{e}_z}{r_i^5} = m \left(3 \sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} - \sum_i \frac{1}{r_i^3} \right)$$

と変形できる。ここで、双極子モーメントの分布が等方的なので、 $\sum_i \mathbf{r}_i$ は平均されて z_i が残る。また、等方性から x, y, z は

$$3 \sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = 3 \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5} = 3 \sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{r_i^2}{r_i^5}$$

と置けるため、 $E_2 = 0$ になることが示される。

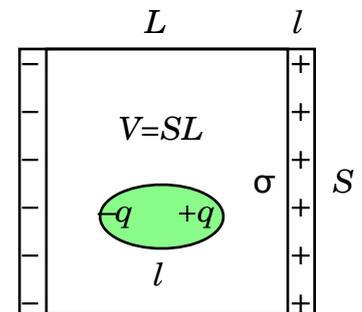
結局、ローレンツの局所場 \mathbf{F} として、

$$\mathbf{F} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{P}/3\epsilon_0$$

が得られる。

分極 \mathbf{P} と面電荷密度 σ

分極 \mathbf{P} は単位体積当たりの全双極子モーメント \mathbf{m} の和で、体積を V 、面積を S 、電荷密度を ρ 、面電荷密度を σ とすると、 $\mathbf{P} = N\mathbf{m}/V = Nql/V = \rho l = \sigma$ 、（ $\rho = Nq/V$ 、 l は表面層の厚さ）となり、面電荷密度 σ に等しい。



双極子場

双極子モーメントが作るポテンシャルは、 $r \gg a$ の場合、

$$\begin{aligned} \varphi &= (q/4\pi\epsilon_0) [\{(x-a)^2 + y^2 + z^2\}^{-1/2} - \{(x+a)^2 + y^2 + z^2\}^{-1/2}] \approx \{q/4\pi\epsilon_0 r\} \{2ax/r^2\} \\ &= \{2aqx/r\}/4\pi\epsilon_0 r^2 = mx/4\pi\epsilon_0 r^3 = m \cos\theta / 4\pi\epsilon_0 r^2 \end{aligned}$$

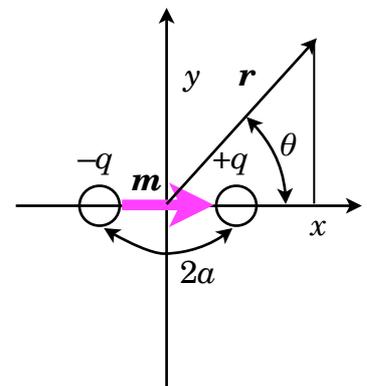
と得られる。電場は、ポテンシャルの微分として得られる：

$$\begin{aligned} E_x &= -\partial\varphi/\partial x = -(m/4\pi\epsilon_0) \partial(x/r^3)/\partial x = m(3x^2/r - r^3)/4\pi\epsilon_0 r^6 \\ &= m\{3(x/r)^2 - 1\}/4\pi\epsilon_0 r^3 \\ &= m(3\cos^2\theta - 1)/4\pi\epsilon_0 r^3 \end{aligned}$$

これは、通常ベクトル表式の x 成分

$$= [\{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mathbf{m}\}/4\pi\epsilon_0 r^5]_x$$

に等しいことが確認出来る。



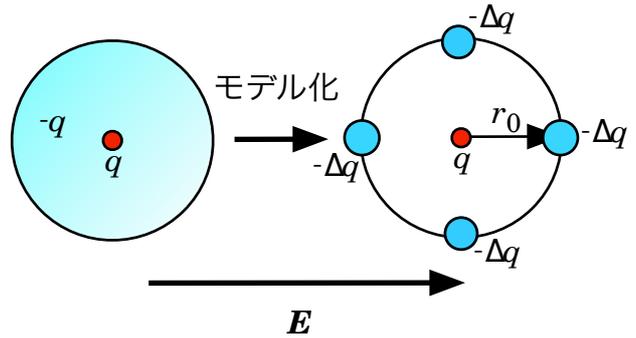
原子の分極率 α

原子に外部電場を加えると、電子と原子核とは反対向きに力が働くので、分極が生ずる。その分極率 α は、

$$\mu_e = \alpha E$$

と定義される。ここでは、 α が電子の体積に比例することを簡単なモデルで導出してみる。

原子核の周りをまわる電子は、不確定性原理のもとで、運動およびポテンシャルエネルギーの和が細小になるような軌道半径 r_0 を持つ。そこで、粗いモデルとして、図の様に電場と平行に、核からの距離 r_0 の2つの位置に電子の電荷を Δq ずつ置くことにより、電子と核の間のクーロン力（実際には電子密度分布の積分値）を代表させて考える。



まず、電場がないときに電子が核から受けるクーロン力は、

$$F = \frac{\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) = 0,$$

とつり合っている。ここに電場を加えると、核と電子は互いに反対方向に力を受け、重なっていた正負の電荷の重心が Δr だけずれる。従って、核の位置を基準に考えると、電子の受けるクーロン力は、

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{(r_0 + \Delta r)^2} - \frac{1}{(r_0 - \Delta r)^2} \right) \approx \frac{\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \left(\frac{1}{(1 + \Delta r / r_0)^2} - \frac{1}{(1 - \Delta r / r_0)^2} \right) \\ &= \frac{\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} (1 - 2\Delta r / r_0 - (1 + 2\Delta r / r_0)) = -\frac{4\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \Delta r \end{aligned}$$

となる。電場がかかっている状態では、電子と核の間のクーロン力と、外部電場がそれぞれに及ぼす力 ($-qE, qE$) とがつり合っているので、

$$\frac{4\Delta q \cdot q}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \Delta r = qE$$

より、 $\Delta r = \frac{\pi\epsilon_0 r_0^3}{\Delta q} E$ が得られる。これより $\Delta q = q/6$ とすると、分極 μ は、

$$\mu = q\Delta r = \frac{\pi\epsilon_0 r_0^3 q}{q/6} E = \alpha E, \quad \therefore \alpha = \frac{3\pi\epsilon_0 r_0^3}{2} \propto V$$

と書け、分極率は体積に比例することが分かる。

別のもう少し妥当なモデル

電子の軌道半径は、静電ポテンシャルと運動エネルギーのバランスから決定される。

$$E = U + T = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{P^2}{2m}, \quad (\text{cgs})$$

この時に、量子力学の要請、不確定性関係を満たす必要がある： $P \cdot r \approx \hbar$ 。電子は安定軌道を回っているので、全エネルギー E_T は $r=r_0$ で停留点をとる：

$$E_T = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{P^2}{2m} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2},$$

$$\therefore \left. \frac{\partial E_T}{\partial r} \right|_{r_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{\hbar^2}{mr_0^3} = 0 \therefore r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} (= a_H, \text{水素のボーア半径}) \quad \therefore \hbar^2 = \frac{me^2 r_0}{4\pi\epsilon_0}.$$

外部電場によって軌道が Δx ずれたとき、角 θ の方向の電子は x 方向の力 $F_x(\theta) = -\partial E_T / \partial x$

を受ける。 $F_x(\theta)$ に $r = r_0 + \Delta r(\theta) = r_0 + \Delta x \cos \theta$ を代入して、

$$\begin{aligned} F_x(\theta) &= -\frac{\partial E_T(\theta)}{\partial x} = -\frac{\partial E_T(\theta)}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{(r_0 + \Delta x \cos \theta)^2} - \frac{r_0}{(r_0 + \Delta x \cos \theta)^3} \right) \cos \theta \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \left(\left(1 + \frac{\Delta x \cos \theta}{r_0} \right)^{-2} - \left(1 + \frac{\Delta x \cos \theta}{r_0} \right)^{-3} \right) \cos \theta \\ &\cong -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \left(1 - \frac{2\Delta x \cos \theta}{r_0} - \left(1 - \frac{3\Delta x \cos \theta}{r_0} \right) \right) \cos \theta = -\frac{e^2 \cos^2 \theta}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \Delta x \end{aligned}$$

を受ける。次に、角 θ について全表面で積分して、電子全体に働く力の平均値、

$$\langle F_x \rangle = -\frac{e^2 \Delta x}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \frac{2\pi r_0^2}{4\pi r_0^2} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{e^2 \Delta x}{8\pi\epsilon_0 r_0^3} \left[-\frac{\cos^3 \theta}{3} \right]_0^\pi = -\frac{e^2}{12\pi\epsilon_0 r_0^3} \Delta x$$

を得る。この力と反対方向の電場 E による外力 $-eE$ が釣り合い、平衡になる。

$$-\frac{e^2}{12\pi\epsilon_0 r_0^3} \Delta x = -(-eE), \quad \therefore \Delta x \approx -\frac{12\pi\epsilon_0 r_0^3}{e} E, \quad \therefore \mu_e \approx -e \Delta x = 12\pi\epsilon_0 r_0^3 E = \alpha E$$

と原子の分極 μ_e が得られ、分極率 α は

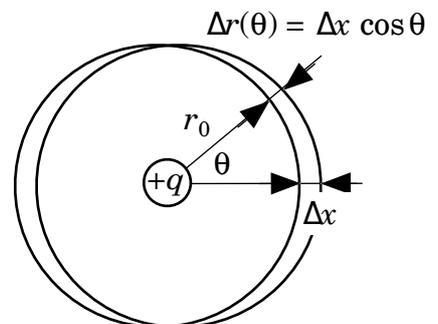
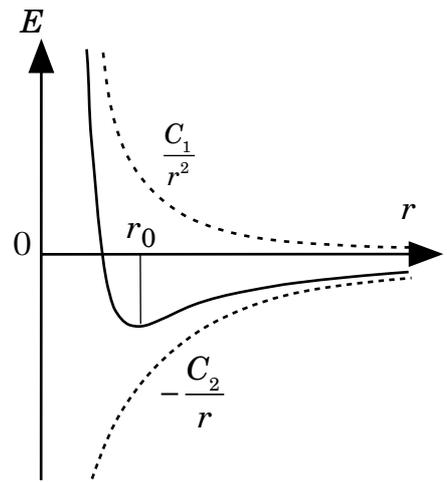
$$\alpha = 12\pi\epsilon_0 r_0^3 = 9\epsilon_0 V$$

と、電子軌道の体積に比例することが導かれる。

また、分極率体積として

$$\alpha_V = \frac{10^6}{4\pi\epsilon_0} \alpha = 3 \times 10^6 r_0^3 [\text{m}^3] = 3r_0^3 [\text{cm}^3]$$

と表される事もある。



自由電子ガスの交流電場に対する応答

自由電子ガスモデルでは、原子のプラスイオンは金属内に一様に分布していると仮定し、系全体を中性に保ち、電子を金属内に閉じ込めるポテンシャルの役目をする。また、イオンの質量は電子より3桁以上重いため、外部電場によるイオンの運動は無視して考える。ここでは、時間と共に変化する長波長の電場の偏波面が金属表面に平行な場合と、垂直な場合の2通りを考えよう。

1) 電場が金属表面に平行な場合

外部電場 E を金属表面に平行に加えると金属表面の電子だけに一様な力 $-eE$ が働き、試料の両端に分極による誘起線電荷が現れる。しかし、十分に大きな試料では、この誘起線電荷による金属表面の誘起電場 E_{ind} が試料の長さ L に逆比例してゼロになる。その結果、**誘起電場 E_{ind} は電子の復元力としては働かず**、電子には外部電場のみが働く：

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -eE. \quad (1)$$

ここで、 x は電子の位置、 E は $E_0 e^{-i\omega t}$ で表される外部電場である。応答 x も $e^{-i\omega t}$ の時間依存性を持つと仮定して (1) 式に $x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$ を代入すると、

$$-m\omega^2 x = -eE$$

が得られる。ここで、左辺の負号は $e^{-i\omega t}$ の2階微分から来ており、外部交流電場中で**自由な慣性運動**をする電子の運動は電場に対して π だけ位相が遅れる。電子変位の一般解は、 $x = eE/m\omega^2 + v_c t + x_c$ (x_c, v_c は積分定数^{注)}) と得られ、 $E = E_0 \cos\omega t$ の場合は電場と同期する。その結果、電子当りに誘起される電気双極子モーメント $\mu_e = -ex = -e^2 E/m\omega^2$ は電場と反平行で、自由電子の交流分極 $P(\omega)$ (単位面積当たりの誘起電荷量) は

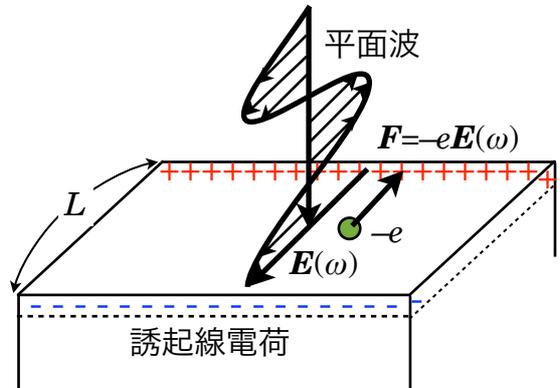
$$P(\omega) = n\mu_e = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E(\omega)$$

と、**通常誘電体の分極とは反対に電場と逆向きに分極が発生する**。この π だけ位相が遅れた電子の誘起交流分極からの輻射が反射波を生み出すため、**反射波の位相は入射電磁波とは π だけずれる**。ここで、自由電子の分極が外部電場を打消す様には生じない事に注意を要する。この交流分極を誘電率の表式

$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = \epsilon_0 + \frac{P(\omega)}{E(\omega)}, \quad \left(\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)} \text{ (cgs)} \right)$$

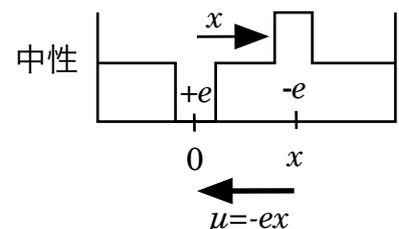
に代入して、自由電子ガスの特徴的な負の成分を含む誘電率を得る：

$$\bar{\epsilon}(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \quad (\bar{\epsilon} \text{ は比誘電率}), \quad \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{ne^2}{m \omega^2}. \text{ (cgs)}$$



電場が水平に偏向した電磁波が金属表面に入射した場合の例。この瞬間は電場の向きと力の向きが反平行。電子の初速度はゼロで、電場の減少と共に $-E$ の方向に変位しながら加速され、電場が負になると減速し、速度が再びゼロになるのは電場が負の最大値の時。誘起線電荷の大きさは初期条件 (x_c, v_c) で変わる。

電子濃度

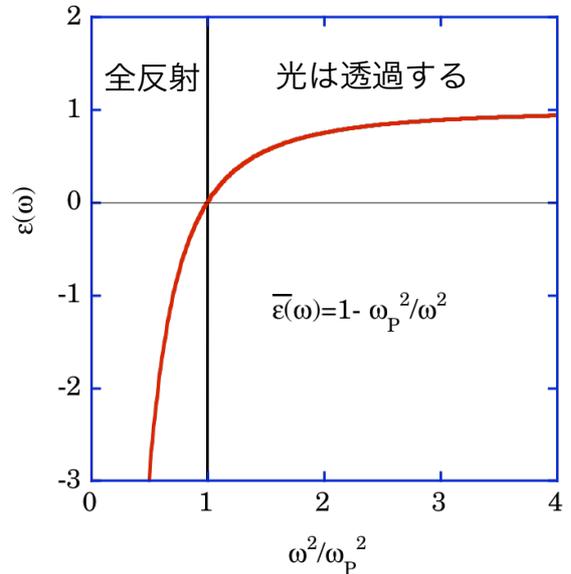


^{注)} 初期条件によって ($E = E_0 \sin\omega t$ の場合) は v_c でドリフトする解を与えるが、誘起線電荷があるので何れ平衡状態になると期待される。

自由電子のプラズマ周波数

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}, \quad (\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}, \text{ (cgs)})$$

を代入すると $\bar{\epsilon}(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ と表現できる。右図に示すように、**金属の誘電率**はプラズマ周波数よりも低周波の光に対しては**負の値**を取り、**波動解は存在できず指数関数的に減衰**するため、金属中に電場が侵入できない（常に、電束密度 $D=0$ ）ことに対応している。アルカリ金属では、プラズマ周波数は紫外線領域に来るので、紫外線より短い波長の光に対しては透明になる。**金属中で誘電率が負になるのは、自由電子が光子を吸収して運動エネルギーに変換し、光を減衰させる事に対応する。**



2) 電場が金属表面に垂直な場合

次に、電場が金属の厚さ方向に働く（例：金属面に対して垂直偏光）場合を考える。表面の電子が x だけ変位すると、表面と電磁波が侵入出来る深さ L 程度の厚みに $\sigma = \pm nex$ の電荷が現れ、平行板コンデンサと同じように、 $|E_{\text{ind}}| = \sigma/\epsilon = nex/\epsilon$

($|E_{\text{ind}}| = 4\pi\sigma = 4\pi nex$ (cgs)) の電場が深さ L の中に発生し、電子の復元力として働く。

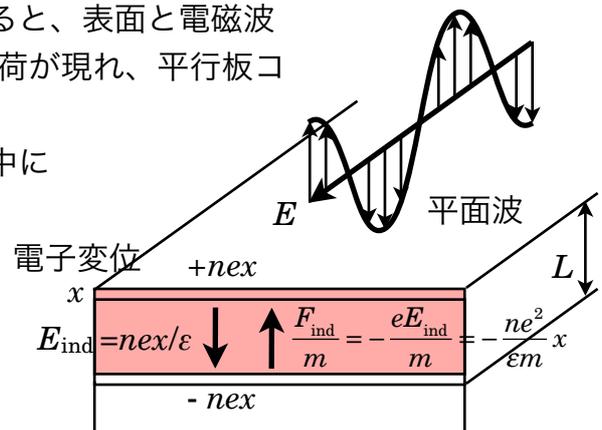
この場合は電子の運動方程式 (1) は、

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{eE_{\text{ind}}}{m} - eE = -\frac{ne^2}{\epsilon m}x - eE = -\omega_p^2x - eE,$$

$$\therefore \frac{d^2x}{dt^2} + \omega_p^2x = -eE$$

となり、プラズマ周波数（プラズマ角振動数）の固有振動数を持つ自由電子の強制振動になる。プラズマ周波数とは、密度 n の電子ガスの固有振動数であることが分かる。また、固有振動数は、単位変位、単位質量あたりの復元力（今の場合は、電子間のクーロン反発力）に相当していることは振子やバネの固有振動を考えると理解できることである。金属面に電場が垂直に偏光した光の場合は、復元力の存在により電子変位が外部電場と同位相になるため、同位相で反射すると理解できる。

光の周波数がプラズマ周波数よりも低い場合には、電子変位により誘起された誘起電場が光の作る外部電場を完全に打ち消し、金属内には電場は出来ない。また、光の周波数が高くなると共に侵入長 L が短くなる。一方、プラズマ周波数よりも振動数が高い光の場合は、最早、電子は光の電場の変化に追従出来ず遅れが出るため、完全に打ち消す事が出来なくなる。この遅れが電子の運動による外部電場の遮蔽を不完全にしている。すなわち、金属内に位相は遅れるが、有限の振幅の電場が存在でき、金属を透過できるようになる。



物質中における光の分散関係

電磁波の運動方程式は、

$$\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \nabla^2 \mathbf{E}, \quad \left(\frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}, \text{ cgs} \right)$$

なので、電場 $\mathbf{E} = E_0 \exp(-i\omega t) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})$ と $\mathbf{D} = \varepsilon(\omega, \mathbf{K}) \mathbf{E}$ の解を求めるために上式に代入すると、分散関係

$$\varepsilon(\omega, \mathbf{K}) \omega^2 = \mathbf{K}^2 / \mu_0$$

が得られる。ここに $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon(\infty) - \omega_p^2 / \omega^2) = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) (1 - \bar{\omega}_p^2 / \omega^2)$ (ε_∞ はイオン殻の誘電率、 $\bar{\omega}_p^2 = \omega_p^2 / \varepsilon(\infty)$) を代入すると、

$$\varepsilon(\infty) (\omega^2 - \bar{\omega}_p^2) = \mathbf{K}^2 / \varepsilon_0 \mu_0 = c^2 \mathbf{K}^2$$

となる。 ω^2 で整理すると、

$$\omega = \sqrt{\bar{\omega}_p^2 + c^2 \mathbf{K}^2 / \varepsilon(\infty)}$$

が得られる。

$\omega < \omega_p$ では誘電率 ε は負になり、 ω^2 、 c^2 は正なので分散関係より \mathbf{K}^2 は負である。従って、波数 \mathbf{K} は純虚数になる。 $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = \exp(-K r \cos \theta)$ は進行波として物質中に存在できず、物質中では指数関数的に減衰する。

