

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。

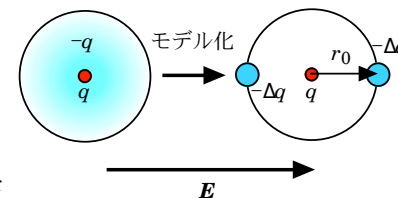
可視光などの光に対する応答は、軽い電子分極が重要になる。以下に、電子分極率の簡単なモデルによる導出、金属の外部電場に対する誘電応答を考えよう。

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、

$$F = \Delta q \cdot q \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{1}{r_0^2} \right) = 0, \quad (\text{cgs, } \times 1/4\pi\epsilon_0 \text{ for SI})$$

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、

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

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、

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

より、 $\Delta r = \frac{r_0^3}{4\Delta q} E$ が得られる。これより、分極 μ は、

$$\mu = q\Delta r = \frac{r_0^3 q}{4\Delta q} E = \alpha E, \quad \therefore \alpha \propto r_0^3 = V$$

と書け、分極率は体積に比例することが分かる。

以上の議論は正しいか？

物理の本質を捉えているか？

を考察してレポートせよ。

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。

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

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、全エネルギー E は $r=r_0$ で停留点をとる：

$$E = -\frac{q^2}{r} + \frac{P^2}{2m} = -\frac{q^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2mr_0^2}, \quad \therefore \frac{dE}{dr} = \frac{q^2}{r_0^2} - \frac{\hbar^2}{mr_0^3} = 0,$$

$$\therefore r_0 = \frac{\hbar^2}{mq^2} (=a_H, \text{ 水素のボーア半径}).$$

従って、 $r=r_0+\Delta r$ とすると、電子は有効力 F_{eff} として

$$F_{\text{eff}} = -\frac{dE}{dr} = -\frac{q^2}{(r_0+\Delta r)^2} + \frac{\hbar^2}{m(r_0+\Delta r)^3} = -\frac{q^2}{r_0^2} \left(\frac{1}{(1+\Delta r/r_0)^2} \right) + \frac{\hbar^2}{mr_0^3} \left(\frac{1}{(1+\Delta r/r_0)^3} \right) \quad (1)$$

$$\approx -\frac{q^2}{r_0^2} \left(1 - 2\frac{\Delta r}{r_0} \right) + \frac{\hbar^2}{mr_0^3} \left(1 - 3\frac{\Delta r}{r_0} \right) = -\left(\frac{2q^2}{r_0^3} + \frac{3\hbar^2}{mr_0^4} \right) \Delta r, \quad \left(\because \frac{q^2}{r_0^2} - \frac{\hbar^2}{mr_0^3} = 0 \right)$$

を受ける。ここで、 Δr は電子の平衡位置からの変位を表す。この力は、上図のポテンシャルの形を見ればその変位依存性が予測できる。変位 Δr が r_0 に比して十分に小さい場合には、ポテンシャルは r_0 の停留点近辺で2次関数で近似できることは明らかなので（テーラー展開）、有効力はバネの場合と同じ関数系になる：

$$E = -E_0 + \frac{k}{2}(r-r_0)^2, \quad \therefore F_{\text{eff}} = -\frac{dE}{dr} = -k(r-r_0) = -k\Delta r.$$

この比例係数は、(1) より、 $r_0 = \frac{\hbar^2}{mq^2}$ を用いて、

$$k = \frac{2q^2}{r_0^3} \left(-1 + \frac{3\hbar^2}{2mq^2 r_0} \right) = \frac{q^2}{r_0^3}$$

と求まり、有効力は、右図のような角度依存性から来るポテンシャルエネルギーに対する重み $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$ を掛けると、

$$F_{\text{eff}} = -\frac{q^2}{2r_0^3} \Delta r$$

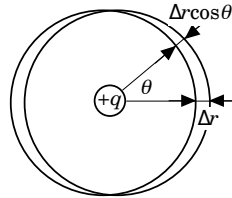
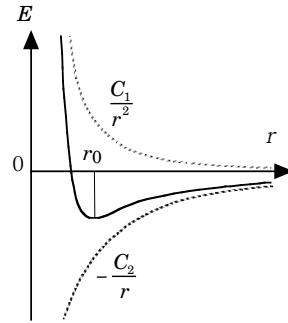
となる。これが、外部電場による力とつり合うので、分極は、

$$\frac{q^2}{2r_0^3} \Delta r = qE, \quad \therefore \Delta r \approx \frac{2r_0^3}{q} E, \quad \therefore \mu_e \approx q \Delta r = 2r_0^3 E = \alpha E$$

と得られ、分極率 α が

$$\alpha \approx 2r_0^3 \approx V/2$$

と、ほぼ電子軌道の体積に等しいことが導かれる。



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、外部電場のイオンへの影響は無視して考える。

外部から自由電子ガスに電場 E を加えると、各電子には $-eE$ の力が働き、運動を始める。これを、外部電場の「励起（刺激）」に対する自由電子ガスの「応答」という。上図の例では、波長 λ （波数 $k=2\pi/\lambda$ ）の電場、 $E(k,t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}$ （この波の速度 v は、波の位相の一点、例えば位相ゼロの時間依存性から、 $\omega t - kx = 0$, $v = x/t = \omega/k$ となる）を加えたときの電子ガスの応答を示している。この時、電子の運動方程式は、

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

で与えられる。ここで、 x は電子の位置、 E は外部電場である。ここで、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。即ち、電子の変位 x は、 $x(t) = \frac{e}{m\omega^2} E(t)$ とな

る。1つの電子の電気双極子モーメントは、 $-ex = -\frac{e^2 E}{m\omega^2}$ で

与えられるので、自由電子の単位体積あたりの交流分極（単位面積あたりに電場により誘起された電荷量）は

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

で与えられる。誘電率の表式（cgs単位表示。長さをcm、質量をg、時間をsで表現する単位系、SI単位系は、m、Kg、s、Aで表現）

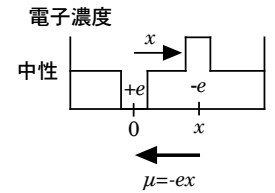
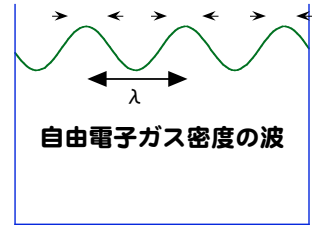
$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)} \quad (\text{cgs})$$

$$\left[\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{E(\omega)} = \epsilon_0 + \frac{P(\omega)}{E(\omega)}, \quad (\text{SI}) \right]$$

に代入して、自由電子ガスの誘電率が求まる：

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

自由電子のプラズマ周波数



$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}, \text{ (cgs)} \quad \left[\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m}, \text{ (SI)} \right]$$

を使うと、 $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ (SI では比誘電率) と表わすことが出来る。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、金属中には電場が生じない(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。

電子が x だけ変位している時は、

$\sigma = P = -nex$ の表面電荷が現れるので、平行平板コンデンサと同じ、 $|E| = 4\pi\sigma = 4\pi nex$ ($|E| = \sigma/\epsilon = nex/\epsilon$, SI) の電場が生じ、電子の運動方程式(1)は、

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{4\pi n e^2}{m} x = -\omega_p^2 x$$

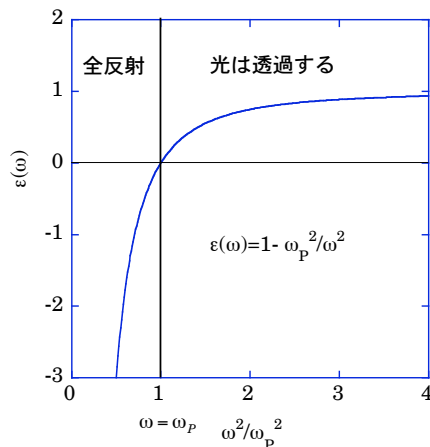
となるので、自由電子は、プラズマ周

波数で縦波の発振をすることになる。

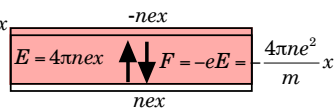
結局、プラズマ角振動数とは、密度 n の電子ガスの固有振動数であることが分かる。また、固有振動数は、単位変位、単位質量あたりの復元力(今の場合、電子間のクーロン反発力)に相当していることは振子やバネの固有振動を考えると理解できることである。

固有振動数よりも早い運動は起こりえないことは、次のような例を考えれば理解しやすい。ある瞬間に外部電場が加わり、電子分布に偏りが出来、その結果として外部電場は完全に遮蔽される。そこで、急に外部電場をゼロにすることを考えよう。元の位置に戻るには、最も早くても固有振動で戻らざるを得ない。従って、プラズマ角振動数よりも高い振動数の外部電場をかけても自由電子ガスは応答しきれず、遅れが出ると予想される。

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、金属内に有限の電場が存在でき、透過できることになる。



電子の変位 x



物質中における光の分散関係

電磁波の運動方程式は、

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

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

$$\epsilon(\omega, \mathbf{K}) \omega^2 = c^2 K^2$$

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

$\bar{\omega}_p^2 = \omega_p^2/\epsilon(\infty)$) を代入すると、

$$\epsilon(\infty)(\omega^2 - \bar{\omega}_p^2) = c^2 K^2$$

となる。 ω^2 で整理すると、

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

が得られる。

$\omega < \omega_p$ で K^2 は負で、波数 K は純虚数になる。 $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) = \exp(-Kr \cos \theta)$ 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。

