

Burstein 教授講義要約  
"電磁波と物質との相互作用"

渡 辺 剛 (東北大工)

電媒常数  $\epsilon(q, \omega)$

一般に物質の光学的性質は、電気ベクトルを  $D(q, \omega)$ 、電場を  $E(q, \omega)$  としたとき

$$D(q, \omega) = \epsilon(q, \omega) E(q, \omega)$$

で与えられる電媒常数  $\epsilon(q, \omega)$  で記述される。 $\epsilon(q, \omega)$  は複素電気伝導度  $\sigma (= \sigma' + i\sigma'')$  と衆知の

$$\begin{aligned} \epsilon(q, \omega) &= \epsilon' + i\epsilon'' \\ &= i \frac{4\pi}{\omega} (\sigma + i\sigma'') \end{aligned}$$

の関係がある。更に複素屈折率  $n (= \eta + ik)$  を考えると、 $\epsilon'$  と  $\epsilon''$  は夫々

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \eta^2 - k^2 \\ \epsilon'' &= 2\eta k \end{aligned} \right\}$$

で与えられる。又反射率  $R$  は

$$R = \frac{(\eta - 1)^2 + \kappa^2}{(\eta + 1)^2 + \kappa^2}$$

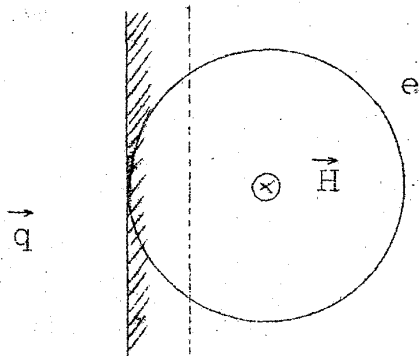
となる。

一方、電気双極子の集りを考えると、 $\epsilon(q, \omega)$  はよく知られた

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \sum_j \frac{4\pi n e^2 f_j / \bar{m}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i r_j \omega}$$

で与えられる。この式では  $\epsilon(q, \omega)$  は explicit には  $q$  に依存しない。

$\epsilon(q, \omega)$  が直接  $q$  に依存する場合、spatial dispersion と呼ばれる。上式から明かな様に  $q$ -依存性は遷移確率に現れてくる場合と、エネルギー分母に現れる場合が考えられる。前者の一例として Azbel-Kaner cyclotron Resonance をあげる。この時電磁場の進行方向  $\vec{q}$ ，静磁場  $\vec{H}$ ，試料 ( $\omega_p \gg \omega_c$ ) の表面の垂直方向はお互に垂直で図のような関係にある。磁場のまわりの電子



の回転運動は夫々異つた位相で行われている為に電気双極子近似の範囲では電磁場との相互作用はない。しかし  $i\vec{q} \cdot \vec{r}$  の項までを考慮すると遷移確率は有限の値となり、更に遷移則は双極子近似の場合 (即ち  $\Delta L = \pm 1$ ) と異なり  $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$  となる。

一方、光学的遷移に伴う荷電粒子系のエネルギー変化は一般には入射電磁波のエネルギーに等しく、その  $q$ -依存性は殆んど無視できる。しかし Faraday configuration に於る cyclotron resonance ではエネルギー変化  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \hbar \omega_c + \hbar q v_k + \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$$

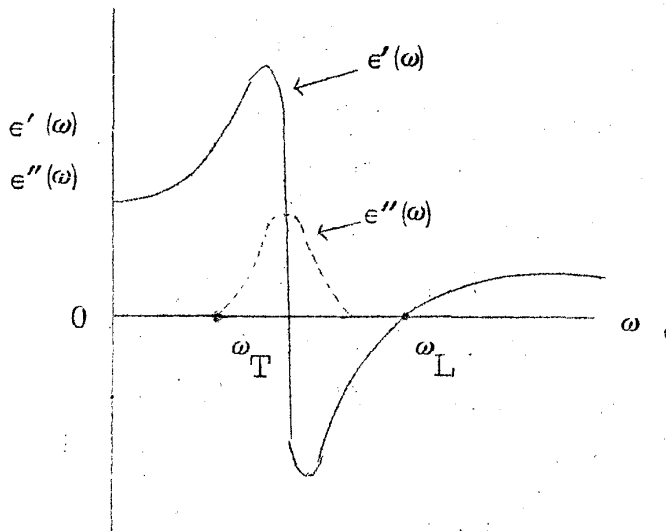
で与えられる。又光吸収に与える plasmon のエネルギー  $\Omega_p(q)$  も

$$\Omega_p(q) = \omega_p \left( 1 + \frac{3}{10} \frac{q^2 v^2}{\omega_p^2} \right)$$

の如く  $q$ -依存性をもつ。何れの場合も遷移に与る電子の運動によつて生じる Doppler 効果の寄与するものであり、 $\epsilon(q, \omega)$  のエネルギー分母は explicit に  $q$  を含むようになる。

次に、振動子強度  $f_j$  が余り小さくなく、又双極子の密度  $n$  が大きい場合の  $\epsilon(0, \omega)$  の  $\omega$ -依存性を簡単に考える。  $j$  が一ケの場合の  $\epsilon'(0, \omega)$  と  $\epsilon''(0, \omega)$  (夫々  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  とかく) は図の如くなる。

先ず  $\epsilon'(0, \omega)$  の最初の零点は  $\omega_T$  で与えられる。之は  $q=0$  に於ける TO - モードの振動数に等しく、Lorentz 型の  $\epsilon''(\omega)$  は  $\omega = \omega_T$  で最大値をとる。



$\epsilon'(\omega)$ の次の零点 $\omega_L$ は Dielectric Anomalyを与える。

約一媒質中では

$$\epsilon_T(0, \omega) = \epsilon_L(0, \omega)$$

が成り立つから $\omega_L$ はLOモード振動数と一致し、 $r_j$ を無視すれば

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \omega_p^2$$

が得られる。之から直ちにLyddane-Sachs-Tellerの関係が導かれる。不均一媒質では $q \rightarrow 0$ の極限で $\epsilon_T$ は $\epsilon_L$ とは一般には等しくなく、その為Dielectric Anomalyは必ずしも $\omega_L$ を与えるとは限らない。

$\omega_T < \omega < \omega_L$ の範囲では $\epsilon'(\omega)$ は負になり、lossを無視すれば、透過率T、反射率Rは夫々0、1になる。

ここでLocal fieldの効果を述べておく。Lorentzモデルを用いれば電気双極子の相対的変位 $u(r, t)$ は

$$m\ddot{u} + ku + r\dot{u} = eE_{loc}$$

で与えられる。 $E_{loc}$ は外部電場 $E_{ext}$ 、反分極場 $-ZP$ 、及びLorentz-Lorentz場 $E_{LL}$ を用いて

$$E_{loc} = E_{ext} - ZP + E_{LL}$$

で与えられ、薄片の試料では $Z_T = 0$ 、 $Z_L = 4\pi$ であるから、分極Pは縦モードに対して復元力(Restoring force)を附加する。更に電子の偏極を考慮すると

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{4\pi n e_T^{*2}}{\bar{m}(\omega_T^2 - \omega^2)}$$

$$e_T^* = e \left( \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \right)$$

なる関係を得る。ここで  $e_T^*$  は local field によつて誘起された macroscopic transverse charge と考えることができる。

### TO, LO モード励起の実験

$\epsilon(q, \omega)$  の中に現れた  $\omega_T, \omega_L$  が実際にどのような実験で観測されるかを述べる。

高速電子の作る縦振動電場は固体内の plasmon を励起する為に、入射電子は plasmon を励起する為に、入射電子は plasma エネルギーの整数倍のエネルギーを失つて、試料を透過する。この場合エネルギー損失率は  $-\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon(q, \omega)}\right) \propto \frac{1}{\epsilon''^2 + \epsilon'2}$  に比例するから原理的には縦、横何れのモードも励起しうる。

後述する Raman 散乱の実験では、遷移確率は  $|\hat{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial u} \delta u \cdot \hat{e}_0|^2$  に比例し、之も又縦横何れのモードも実験に観測される。実際には Couture-Mathieu らによつて ZnS の試料で最初の実験が行われた。

Ferrel によつて理論的に仰扱われた Transition Radiation は試料表面の  $\epsilon(q, \omega)$  の変化を明かにするが、Oblique incidence の光の透過、反射の実験も又、有力な手都となる。Berman らによつてなされた実験によれば透過率  $T$  は  $\omega = \omega_T, \omega_L$  で明かに極小値を示す。反射率については試料の厚さが skin depth より遙かに小さい場合には、試料の表面と裏面との反射が互に打ち消し合い、試料内で吸収が行われないと、反射率の極大は現れてこない。厚さが増加すれば  $\omega = \omega_T$  で  $T$  の最小値と  $R$  の最大値が現れる。Berman らは更に LiF を用い phonon モードの励起を観測している。何れの場合も  $T_{II}$  はエネルギー損失率と同様に

渡辺 剛

$$T_n = 1 - \frac{\omega}{c} \frac{d}{\cos \theta} \left[ \epsilon'' \cos^2 \theta + \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \sin^2 \theta \right]$$

で与えられる。 $\theta$ は試料表面の垂線に対する入射光の角度で、この式から $T_n$ が $\omega_T, \omega_L$ で極小値をとることが知られる。

### „Morphic Effect of Crystals.”

結晶に外部から電場や歪みを加えて、結晶のもつ固有の対称性を変化させてやると、新しい遷移が可能になり、或は結晶の規準振動モードの縮退がとけたり、振動数が移動すると云つた現象が現れる。これを一般にMorphic Effectと呼び、本講義では特に電場の印加によつて赤外吸収とRaman散乱、特にその遷移律がどの様に変化するかを考察し、例えば赤外不活性のダイヤモンドや又はRaman不活性の岩塩結晶がMorphic Effectにより夫々一次で活性モードを誘起されることを述べる。

赤外吸収の遷移確率は媒質内の双極子能率を $\bar{M}$ 、電磁波場を $\bar{E}$ とすれば $|\bar{M} \cdot \bar{E}|^2$ に比例する。フォノンの関与する一次の吸収では

$$M \neq 0 \quad (\text{厳密には } \bar{M} \cdot \hat{e}_s \neq 0)$$

の撰択率からT.O.モードのみが励起される。それ故に格子変位 $\delta u$ の一次では双極子能率をもたぬダイヤモンド結晶やアルゴン結晶は赤外不活性であり、一方岩塩等のイオン結晶のT.O.モードは赤外活性となる。

Raman散乱に於いては振動数 $\omega_0$ の電磁波が媒質に入射し $\bar{M} = \alpha E(\omega)$ の双極子能率を誘起する。媒質中の原子が $\omega_g$ の個有振動数をもつていると $\bar{M}$ は $\omega_0 \pm \omega_g$ で振動する。若し散乱光の偏りの単位ベクトルを $\hat{e}_s$ とすると $|\bar{M} \cdot \hat{e}_s| \neq 0$ であればRaman散乱が存在する。格子変位の一次の項までを考えればRaman散乱の撰択率は

$$|\hat{e}_s \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial u} \delta u \cdot \hat{e}_0| \neq 0$$

で与えられる。例えば岩塩型結晶では夫々のイオンが対称の中心にある為に

$\frac{\partial \alpha}{\partial u} = 0$  であり一次では Raman 不活性であるが、ZnS, ダイヤモンドのようにイオンが対称性の中心から偏れている場合は Raman 活性となる。衆知の如く Raman 活性モードは赤外不活性であり、又赤外活性モードは Raman 不活性であるという相補的關係があり、之は格子変化の二次の項の関与する遷移にも適用される。

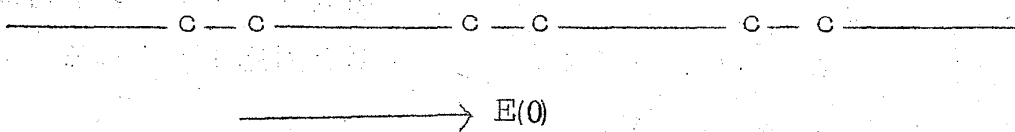
一般に一次の赤外吸収での結晶と電磁波との結合は Raman 散乱の場合に比して強く、その為に  $\omega_T < \omega < \omega_L$  をみたす振動数領域では metallic reflection を示したり、或はこの強い結合の結果混成波 (polariton) モードを作る。之に反して Raman 散乱は強度は弱いけれども実験結果の解析が比較的簡単に行える。

猶、一次及び二次の赤外吸収、Raman 散乱の更に詳しい議論は 1963 年 Aarhus Summer School Lectures (Phonons and Phonon Interactions, editid by T.A.Bak) 或いは 1963 年 Copenhagen Conference on Lattice Dynamics の Proceedings 中の論文を参照されたい。

扱て、ここで電場によつて誘起された赤外吸収及び Raman 散乱について述べる。

#### ダイヤモンドの電場誘起赤外吸収

前述の如くダイヤモンド結晶では  $\frac{\partial M}{\partial u} = 0$  である為に一次の赤外吸収は現れない。今、ダイヤモンド結晶を一次元で図の如く考え、この方向に平行な電場  $E(0)$  を加える。電気双極



子能率  $M$  は

$$M = \alpha(0) E(0) + \frac{\partial \alpha(0)}{\partial u_j} u_j \cdot E(0) +$$

で与えられる。 $\frac{\partial \alpha}{\partial u} \neq 0$  であるから

渡辺 剛

$$\frac{\partial \alpha(0)}{\partial u_j} E(0) = \frac{\partial M}{\partial u_j} = e_{\mathbb{E}}^*$$

とおくと、 $M$ は格子変位  $u$  に関して一次の項をもち、有効電荷が  $e_{\mathbb{E}}^*$  であると考えることができる。ダイヤモンドでは一次の赤外吸収はない故に、光の振動数が透過領域にあるとして  $\alpha(0) = \alpha(\omega)$  とおけば  $e_{\mathbb{E}}^*$  を新たに

$$e_{\mathbb{E}}^* = \frac{\partial \alpha(\omega)}{\partial u_j} E(0)$$

とおき、之を電場によつて誘起された有効電荷と呼ぶことができる。

格子変位が小さければ電磁波と媒質との self-consistency を無視できるから、上で与えた  $e_{\mathbb{E}}^*$  のテンソル表示を  $e_{\mu, j}^*$  と書けば、電媒常数  $\epsilon_{\mu\sigma}(\omega)$  は

$$\epsilon_{\mu\sigma} = \epsilon_{\mu\sigma}^0 + \frac{4\pi N}{m} \sum_j \frac{e_{\mu j}^* \cdot e_{\sigma j}^*}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i r_j \omega}$$

$$e_{\mu, j}^* = \sum_{\beta} [\hat{e}_{\mu} \cdot \left( \frac{\partial \alpha}{\partial u_j} \right)_{\mu\nu} \hat{d}_{j\beta} E_{\nu}(0)]$$

で与えられる。 $(\hat{e}_{\mu}, \hat{d}_{j\beta})$  は夫々散乱光の偏りの単位ベクトル、 $j$ -方向格子変位ベクトルの  $\beta$ -方向への単位ベクトル)  $e_{\mu, j}^*$  は電場によつて誘起された双極子能率の電磁波の偏り方向の成分である。一方巨視的に

$$\epsilon_{\mu\sigma} = \epsilon_{\mu\sigma}^0 + \frac{\partial^2 \epsilon_{\mu\sigma}}{\partial E_{\nu} \partial E_{\rho}} E_{\nu} E_{\rho}$$

とかけば、四階のテンソルで表わされる第二項の係数はダイヤモンド結晶については三つの成分で表わされ、同じ結晶の弾性常数と対応づけられる。

#### 岩塩型結晶の電場誘起 Raman 散乱

この型の結晶では前述の如く一次の Raman 散乱は観測されない。しかし結晶に一定方向の電場を加えると、結晶のもつ対称性がくずれ Raman 散乱が誘起される。ここではこの新しい Raman 散乱と、格子変位の二次の項による Raman 散乱を簡単に比較する。

結晶の偏極率  $\alpha$  を格子変位及び電場に関して展開すると

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial u_j} \delta u_j + \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial E \cdot \partial u_j} E \right) \delta u_j + \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial u_i \partial u_j} \delta u_i \right) \delta u_j + \dots$$

となる。岩塩型結晶で明かに  $\frac{\partial \alpha}{\partial u} \neq 0$ 。第三項目を

$$\left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial u(0) \partial u} \frac{\partial u(0)}{\partial E} E \right) \delta u_j$$

と書き直すと第三項及び第四項は夫々、電場或は格子振動によつて誘起された Raman 散乱に対応すると解釈できる。而も前者は one-phonon spectrum を与え、後者は two-phonon spectrum を与えるからこの種の Raman 散乱の実験結果から頗る興味ある解析が行えると思われる。しかし現在まで、50Kv/cm までの電場では Raman 散乱は観測されていない。

#### その他の興味ある問題

結晶の規格振動モードのみならず局在振動モードも電場の影響を受ける。例えば  $\text{CaF}_2$  中の  $\text{F}^-$  イオンによつてできる局在振動モードは電場によつてその縮退がとける事が Heze らによつて報告されている。

一次元モデルに基いて作られた Lax の撰択律は三次元の場合にも適用されるが、結晶に電場がかけられた場合にこの撰択律がどの様に修正されるか興味ある問題であろう。

(質問に対する答及び会場からのコメント)

homogeneous Strain による影響については、この種の振動は結晶のもつ反転対称性をくずせないで、電場ほど効果的な手段とは考えられない。但し、若し unusually inhomogeneous strain を結晶にかければ cubic crystal に於いても何らかの影響が観測されるかもしれない。

(後記)

以上の講義に関する Reference の list は既に大磯に於いて配布済みなので省略させていただきます。