

物質の電磁応答：ミクロからマクロへ

張 紀久夫

阪大名誉教授・(元) 豊田理研フェロー

Abstract

全ての電磁応答理論は一つの階層構造に属するという観点から、ミクロからマクロに至る非相対論的電磁応答理論を議論する。まず量子電磁気学と古典電磁気学の間を埋める「微視的非局所応答理論」の導出と応用を述べ、それを長波長近似して本来あるべき「巨視的マクスウェル方程式と巨視的構成方程式」を導く。後者は一つの感受率テンソルで電気・磁気応答およびキラル対称効果を記述する一般的形式で、従来の巨視的理論の不備を補うものである。

1 序論

この講義では、物質の様々な電磁応答を一つの階層構造という観点から眺めて各階層の間の関係を論理的に捉え直すことにより、ミクロ・マクロな物性の議論に現れる微視的・巨視的応答理論の形を第一原理的に考察する。その結果として得られる「微視的非局所応答理論」[1]と「単一感受率で記述する新しい巨視的マクスウェル方程式」[2]の内容を、さまざまな応用や従来の理論との比較といった観点から詳しく議論する。

1.1 物質の電磁応答理論における階層構造

物質の電磁気学を記述するマクスウェル方程式 (M-eqs) は物質の粒子描像や量子力学が確立されるより前の19世紀後半に提案された。その後物質の粒子描像の確立に伴いそれに対応する微視的なM-eqsが導かれたが、その結果は相対論的不変性（異なる慣性系で光速度は不変）を自動的に含むものであった。それはさらに量子力学と組み合わせられて量子電磁気学 (QED) という物理の理論の中でも最高の精度を持つ理論にまで高められた。「微視的」M-eqsは原子のような微視的な物質を扱う理論で、必要に応じて電磁場および力学変数の微視的スケールの空間構造までを正しく記述するものだから、当然そのためには物質を量子力学的に扱う必要がある。一方、元のM-eqsは巨視的M-eqsと呼ばれ、電磁場および力学変数は巨視的スケールの空間構造だけを表していて、物質は誘電率や透磁率という巨視的パラメータで表現される連続媒質である。この理論は「物質中のM-eqs」や「古典電磁気学」とも呼ばれ、今も電磁応答理論の中で独特の地位を占めている。

上述の歴史的事情のために、物質の電磁応答理論には「相対論的状況か、否か」「電磁場を量子化するか、しないか」「物質を記述するのは量子力学か、古典力学か」「記述すべき空間構造のスケールは巨視的か、微視的か」などの状況に応じてさまざまな理論形式が提案され、基礎物理から工学的応用までを含む広い研究分野の問題に応じてほぼ自由に使われている、というのが現状である。

しかし、物質の電磁気学には本来幾通りもの異なる理論があるわけではなく、全体が一つの階層構造の中であって、上位の理論に近似を加えるごとに下位の理論が導かれるというのが正しい認識であろう。表 1A, 1B はこの階層構造を表したものである。各階層を分けている近似はほぼ自明であろうが、電磁場を量子化して扱うか古典的に扱うか、を分けている近似は「本来は統計分布をもった各電磁波モード（フォトン）の振幅と位相をそれらの平均値だけで代表させる近似」と言い換えられる。

表 1A. 電磁応答諸理論の階層構造

電磁場	物質	理論	主な応用対象
量子化	相対論的量子力学	相対論的量子電磁気学	素粒子
量子化	非相対論的量子力学	非相対論的量子電磁気学	原子
古典論	非相対論的量子力学	半古典論 *	

表 1B. 半古典論 * の下部構造

理論	主な応用対象
微視的非局所理論	原子～ナノ構造物質
巨視的局所理論	巨視的媒質

こういう階層があるはずだと認識することは特に巨視的 M-eqs に関して重要と考えられる。というのは「歴史的に最初に現れた古典電磁気学は特別なもので物質の量子力学とは独立な理論」と考えている人が少なくないからである。特に現在流行のメタマテリアルの研究分野では「誘電率や透磁率は自由に与えるパラメータで量子力学的な裏づけなど必要ではない」という考え方が珍しくない。

1.2 電磁場・物質・相互作用の Hamiltonian

物質の電磁応答を記述するには「物質系」「電磁場」「両者の相互作用」を正しく定義する必要があるが、ミクロからマクロまでの領域で一貫した論理構造を追及するには、全系をつじつまの合った形に記述する Lagrangian から出発するのが適当である。最も一般的なものは「荷電粒子系と電磁場」を表す相対論的 Lagrangian である、そこから「自由な電磁場」と「電磁場中の荷電粒子」に対する Hamiltonian が導かれる。後者は（電子の場合）電磁場 $\mathbf{A}, \phi$ を含む Dirac の Hamiltonian である。これは電子・陽電子対の生成を含む相対論的領域の問題に用いるべき理論で、通常の物性の問題においては（相対論的効果を補正項として含む）非相対論の扱いで十分である。

非相対論の範囲で用いる Lagrangian の一般形は、 $\{m_\ell, e_\ell, \mathbf{r}_\ell, \mathbf{v}_\ell\}$ をそれぞれ ℓ 番目の粒子の質量、電荷、座標、速度とし、 $\phi, \mathbf{A}$ を電磁場のスカラー・ベクトルポテンシャルとすれば、

$$L = \sum_{\ell} \left\{ \frac{1}{2} m_{\ell} v_{\ell}^2 - e_{\ell} \phi(\mathbf{r}_{\ell}) + e_{\ell} \mathbf{v}_{\ell} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\ell}) \right\} + \frac{\epsilon_0}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \nabla \phi \right)^2 - c^2 (\nabla \times \mathbf{A})^2 \right\}. \quad (1)$$

である。これに対する Lagrange 方程式は「Lorentz 力を受ける荷電粒子の Newton 運動方程式」と「ミクロな Maxwell 方程式」になるので、信頼のできる議論の基礎であることがわかる。この L から導か

れる Hamiltonian は

$$H = \sum_{\ell} \frac{1}{2m_{\ell}} \{ \mathbf{p}_{\ell} - e_{\ell} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\ell}) \}^2 + U_C + \frac{\epsilon_0}{2} \int d\mathbf{r} \left[\left\{ \frac{\partial \mathbf{A}^{(T)}}{\partial t} \right\}^2 + c^2 \{ \nabla \times \mathbf{A}^{(T)} \}^2 \right], \quad (2)$$

ただし U_C は縦電場の自己エネルギーを書き換えた荷電粒子間の Coulomb エネルギー

$$U_C = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\ell} \sum_{\ell' \neq \ell} \frac{e_{\ell} e_{\ell'}}{|\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}_{\ell'}|}, \quad (3)$$

である。 H の右辺第3項は横 (T) 電磁場（真空場）のエネルギーである。ここまでの議論はゲージに依らない。Coulomb ゲージ ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) をとることにすれば Hamiltonian の中に現れる電磁場は (U_C を別にすれば) 横の場合 $\mathbf{A}$ だけになる。 U_C には外部電荷の寄与も考えられるが、その内部および外部電荷密度をそれぞれ ρ, ρ_{ext} とすれば内部・外部電荷の相互作用エネルギーは $U_{\text{Cint}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ である。ただし $\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = (1/4\pi\epsilon_0) \int d\mathbf{r}' \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ は外部電荷の作るポテンシャルである。外部電荷を取り除いた U_C を U_{C0} と書けばこれは内部電荷間の Coulomb 相互作用を表す。物質の Hamiltonian は

$$H_M = \sum_{\ell} \frac{1}{2m_{\ell}} \mathbf{p}_{\ell}^2 + U_{C0} \quad (4)$$

物質と電磁場の線形相互作用は（縦横成分を合わせて）

$$H_{\text{int}} = - \int d\mathbf{r} \mathbf{J}_0(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$\mathbf{J}_0(\mathbf{r}) = \sum_{\ell} (e_{\ell}/2m_{\ell}) [\mathbf{p}_{\ell} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\ell}) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\ell}) \mathbf{p}_{\ell}]$ である。

Hamiltonian にスピンの効果まで取り入れるには、相対論的な補正を考慮すればよい [3]。その際、 H_M にスピン軌道相互作用 H_{so} 、質量速度項 H_{mv} 、ダーウィン項 H_D を加え、 H_{int} にスピンゼーマン項 H_{sz} を加えればよい。その場合 H_{int} は同じ形のままで $\mathbf{J}_0 \rightarrow \mathbf{I} = \mathbf{J}_0 + \nabla \times \mathbf{M}^{\text{spin}}$ としたものになる ($\mathbf{M}^{\text{spin}}$ はスピン磁化)。

上記の形式で電磁場変数を量子化すれば「相対論的補正も考慮された非相対論的な量子電磁気学」になり、非常に広い範囲の問題を扱うことが可能になる。その意味で上記の Lagrangian は非相対論の範囲で上位から下位までの理論形式の出発点として有用である。個々の問題を扱う際にさまざまな有効 Hamiltonian を用いるが、これは上記の Hamiltonian をそれぞれの問題に現れる条件下で簡単化したものである。

1.3 微視的 vs 巨視的記述, 量子光学 vs 光物性

この講義の中では、電磁場と物質分極の空間構造に対する微視的・巨視的という表現について、原子スケールまでの詳細を考慮に入れるものを微視的、関与する電磁波の波長より細かい空間構造を無視するものを巨視的、ということにする。対象とする物質は原子・分子からナノ物質を経て巨視的媒質までを含む。

ある振動数・波長を持った入射電磁波に対して物質にはさまざまな空間構造を持つ電気・磁気的な振動分極が生じるが、そのような分極と応答電磁場を計算するのが応答理論である。線形応答の場合は入

射振動数と同じ振動数をもつ誘起分極だけが生じるが、非線形過程も考慮する場合には入射振動数の和、差などさまざまな振動数成分の誘起分極も発生する。このような応答を作っているのは物質の全ての固有励起モードで、入射振動数と共鳴するモードは強く、共鳴振動数の離れたモードは弱く寄与する。これらの寄与の大小を決めるのは共鳴条件だけではなく、固有励起モードの空間構造（波長・対称性など）も重要な役割を持つ。分極と応答電磁場は互いに影響し合うから両者を自己無道着に計算する必要がある。

電磁応答・光学応答の巨視的な記述では M -eqs と構成方程式を連立させて（初期条件に応じた）一意的な解を求めるというのが通常の解法である。構成方程式とは物質の電気・磁気的な分極を電磁場の汎関数として与える式で、古典電磁気学では物質ごとにパラメータとして導入される現象論的な感受率テンソルで記述されるが、感受率は本来第一原理的に計算される量である。物質の Hamiltonian, 物質と電磁場の相互作用 Hamiltonian を適切に定義すれば、摂動計算により「物質の励起エネルギーや量子遷移に伴う電流密度の行列要素など」で感受率の量子力学的表式が得られる。従って、電磁応答を求めることは単に M -eqs を初期条件に合わせて解くというより、 M -eqs と Schrödinger 方程式を連立させて解くと言う方が適切である。これは QED による扱いにも当てはまる表現で、QED では感受率と言う形で物質情報をまとめて書くことはしないものの、フォトン演算子と物質励起の演算子の運動方程式に「物質の励起エネルギーや量子遷移に伴う電流密度の行列要素など」が現れて、その連立方程式を解くことにより応答が決まる。

物質を量子力学的にきちんと扱う代わりに単純化したモデルで代用することがよくあるが、それがうまく行くとときもあるが本質的困難をもたらす場合もあることを知っておくべきである。例えば、QED で原子の問題を扱うとき、原子励起を点状の振動双極子にモデル化することがよくある。輻射場と双極子の相互作用によるエネルギー補正は励起エネルギーの輻射シフトと輻射寿命幅を与える。このうち寿命幅は正しく与えられるが、シフトの方は点状双極子に対しては発散する。これは一見長波長近似が成り立つように見えても実は発散という困難を与えるので原子の波動関数を考慮した計算をしなくてはならない一つの例である。

この講義の目的は、原子から巨視的物質に至る広範囲の物質系に当てはまる微視的応答理論とそれから導かれる巨視的応答理論について詳しく解説することである。その際両者は初めに述べた階層構造に属するという論理的関係にあることを強調したい。この巨視的応答理論は従来の巨視的マクスウェル方程式と異なり、単一の感受率テンソルで電気・磁気分極と両者の干渉の効果（キラル効果）を全て表している。（電気中性系に対して）この単一感受率テンソルを書き換えて、電気、磁気、キラル感受率を定義することができるが、現象論でなくキラル感受率を第一原理的に導出したのはこのアプローチが初めてである。この結果は従来の現象論と異なる結果（磁気感受率の定義、キラル感受率の量子論的表式など）を含んでいる。これは、これまで現象論の名の下に過度な自由が許されていた従来の巨視的 M -eqs の扱いに制約を加えるものであるが、その代償として従来の理論に見られる論理的非整合が解消されているという重要な進展を含んでいる。

電磁応答理論には量子光学と光物性という名前が使い分けられることがあり、学会の分科にもそのような分け方ががあるが、用いる電磁応答理論には本質的な違いは無いと言うべきだろう。大雑把に言えば「精密な記述の重点を電磁場に置くか、物質に置くか」の違いで、前者ならば「原子などの自由度の

少ない物質と量子化された電磁場（フォトン）の相互作用」を、後者ならば「固体などの多自由度系と古典電磁場の相互作用」を考察するというのが典型的な例であろう。しかしその反する例もたくさんあって、例えば、日本物理学会では、フォトニック結晶やメタマテリアルを量エレ分科でカバーすることが多かったが、その電磁応答理論の大半は Q E D ではなく、誘電率・透磁率を簡単なパラメータとする典型的な巨視的 M-eqs であったとか、量子光学の研究対象である「レーザー冷却原子系」は物質としても十分に複雑であるし、光物性の研究から出てきた「励起子分子の 2 光子発光における量子相関」は十分に前者の研究対象になり得る。このように扱う対象物質や問題が広がるにつれ両者の違いはどんどんあいまいになってきている。要は、電磁応答理論の階層構造をきちんと認識して、扱うべき問題がどの理論形式で簡単かつ十分に記述できるかを明確にすることであろう。

2 微視的非局所応答理論

2.1 励起子ポラリトンの ABC 問題

1950 年代という早い時期に光物性理論に突きつけられた基礎的問題に「励起子の付加的境界条件 (ABC)」[4] というものがあった。これは（誘電率が振動数だけでなく波数にも依存する）空間分散媒質の光学応答を計算する際に通常の巨視的媒質に用いる電磁場の境界条件では数が足りなくなるといいう問題である。これは応答理論の基礎に関わる深刻な問題であったが、実験の解析に直結する話なのでさまざまなモデル理論や現象論などによって急場をしのぐ時代が長く続き、正しい一般論が現れるまでに非常に長い時間がかかった。この一般論は半無限媒質やマクロな薄膜というような巨視的媒質と言えども「表面・界面のある有限系」として扱うことを要求する理論で、ABC の具体形を求める指針を与えると同時に、同じ方程式の解き方を変えれば ABC を用いない応答理論 (ABC-free 理論) にも書き換えられるものであった。更にこの ABC-free 理論は（物質系の運動をすべて量子力学的に記述することにより）任意形状の巨視的媒質から微視的媒質までを同一の形式で扱う「微視的非局所応答理論」へと拡張することが容易にできるものであった。この意味で ABC 問題の追求は「微視的非局所応答理論」へ、更には第 3 節の「新しい巨視的応答理論」へと大きな展開をはらんだ意義深い基礎研究であったと言えるので、この節の話を ABC 問題から始めよう。

ABC 問題は Pekar [5] によって 1957 年に導入されたが、その内容は以下の通りである。励起子の場合のように振動数 ω だけでなく波数ベクトル $\mathbf{k}$ にもあらわに依存する誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ で記述される光学媒質では、横波電磁場の分散関係は $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)/\epsilon_0 = (ck/\omega)^2$ で決まる。（簡単のために、 $\mathbf{k}$ と偏光の向きは問題にする電磁波が横波になるように選ばれているとし、 $\mu = \mu_0$ する。） ϵ に $\mathbf{k}$ 依存性がなければ、この方程式は（正負の符号を除いて）ただ一つの解 $\omega = ck/\sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$ を持つ。 $\mathbf{k}$ 依存性があれば、2 つ以上の解 $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$, ($j = 1, 2, \dots$) が存在し得る。例えば、共鳴のある典型的な場合の誘電率

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega)/\epsilon_0 = \epsilon_b + \frac{4\pi\beta}{\omega_0 + \alpha k^2 - \omega - i\gamma} \quad (6)$$

から、2 つの独立な解 $\omega = \omega_j(\mathbf{k})$, ($j = 1, 2$) が導かれる。これは、外部からこの結晶に入射する振動数 ω の光は振動数は同じだが波数の大きさが異なる 2 つの電磁波を生じることを意味している。

伝統的な応答理論によれば、応答場は入射波、反射波、透過波などの波に対して表面・界面における

マクスウェル境界条件 (MBC) を要請することによって決まる。マクスウェル方程式の初等理論で習うこの方法は（誘電率が波数依存性を持たない）局所的誘電体に対してはうまく働き、未知数の数と独立な MBC の数が同じなので、一意的な解を得ることが出来る。しかし空間分散媒質になると媒質中に許される波の数が2つ以上になり、それに対して境界条件 (MBC) の数が増えるわけではないので、応答場を求める伝統的なこの方法がうまく行かないことになる。つまり、未知数の数の方が独立な MBC の数より多くなってしまう。一意的な解を得るためには更に付加的な境界条件 (ABC) が必要になる。問題はどのような原理から ABC が決まるのか、試料の詳細は ABC の形にどのように反映されるか、ということであった。問題提起以来、現象論からミクロな理論までさまざまな仕事が行なわれたが、その流れについては [4] の総合報告に詳細が書かれている。

さまざまなアプローチの中でも、問題の焦点が励起子という量子状態の空間的コヒーレンスにあることを考えると、微視的な定式化が正しい方向性を持つのは明らかである。そのための筋書きは次の3段階からなる。

1. 境界のある物質系（薄膜、半無限系など）の量子力学を微視的なモデルによって解き、基底・励起状態のエネルギー固有値と波動関数を求める。
2. 次に、エネルギー固有値と波動関数を用いて線形感受率を計算する。それは電場を加えた点 $\mathbf{r}$ と誘起分極の生じる点 $\mathbf{r}'$ の両方に依存する「非局所応答」を表す。
3. 最後に、その非局所的感受率で記述される分極を源にしてマクスウェル方程式を解く。

これらの段階を経て試料内部の電磁場が求められるが、それには副条件が付随していて、それが ABC の役割を果たす。物質内外の電磁場を MBC によって繋ぐと全領域における電磁場が一意的に決まる。この過程を見れば、ABC の形が出発点で採用した物質の微視的モデルに依存することは明らかであろう。

初期の段階では、モデル感受率を（表面効果を含む）簡単な形に仮定してマクスウェル方程式を解くという計算がいろいろ行われた [6], [7], [8]。次いでもっと微視的なモデルによって上記の第2, 3段階を実行するという扱いが現れた [9], [10], [11]。これらの計算のどの場合においても、物質の分極は共鳴部分と非共鳴部分に分けられ、前者は量子力学的に、後者はマクロな下地誘電定数 ϵ_0 により近似的に、扱われた。どの場合にも、MBC と ABC によって応答場の一意的な解が得られる。（MBC が必要になるのは、非共鳴分極を巨視的誘電率で表すというモデルを用いるからである。）

上に示した第3段階のマクスウェル方程式は数学的には ABC という副条件をあらわに持ち出さずに解くことができる。物質系を薄膜や半無限媒質に限定せず、より一般的な物質系（原子・ナノ構造・薄膜・微粒子・バルク媒質）としてその Hamiltonian の固有値・固有関数を用いると、上記第2段階の感受率は非局所的な形に計算される。この感受率は分離型の積分核という性質を持っていて、応答を決める微積分方程式を連立代数方程式に書き換えることを可能にしているので、解きやすい形の微視的応答理論が定式化できる。そこに現れる感受率は Hamiltonian の固有値・固有関数を通して「試料のサイズ・形状・内部構造」を反映するので、特にナノ物質系の応答を研究するのに適している。これが微視的非局所応答理論であるが、全ての分極モードを量子論的な力学変数として扱うならば、MBC や ABC などの電磁場の境界条件は一切必要ない。この理論は線形応答だけでなく非線形応答にも拡張して使

えるが、 N 次の非線形過程の場合 N 次の連立代数方程式を解くことにより応答が求められる ($N=1$ が線形応答)。基礎方程式を連立代数方程式の形に書くことは数値解を求めるのに有利であるだけでなく、特に線形応答の場合には解の物理的性質を理解しやすくする。

このようにして作られる微視的非局所応答理論は、電磁場の各モードを 1 つの複素振幅で表すという近似によってその上位理論である非相対論的 QED と区別され、またその下位理論である巨視的局所応答理論 (巨視的 M-eqs) とは電磁場と物質の力学変数に対する長波長近似によって区別される。

2.2 微視的非局所応答理論の定式化

物質系の量子力学的運動を正しく扱い、電磁場は量子化せずに物質の電磁応答を計算するのが「微視的非局所応答理論」である。物質側の力学変数として誘起電流・電荷密度 $\mathbf{I}, \rho$ をとり、電磁場の力学変数を Coulomb ゲージでベクトル・スカラーポテンシャル $\mathbf{A}, \phi$ に選ぶと、微視的 M-eqs は

$$-\nabla^2 \phi = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (7)$$

$$-\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \mu_0 \mathbf{I}^{(T)} \quad (8)$$

と表わされる。 $\mathbf{I}^{(T)}$ は電流密度の横 (T) 成分である ($\nabla \cdot \mathbf{I}^{(T)} = 0$)。電荷密度を注目する媒質の電荷密度 ρ_0 と外部電荷密度 ρ_{ext} に分けると、(7) 式のうち両者の相互作用は

$$U_{\text{Ci}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r})\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

と書けるが、外部電荷が作る外部縦電場は $\mathbf{E}_{\text{extL}} = -\nabla\phi_{\text{extL}}$ である。(5) 式からわかるように、媒質電荷と相互作用する電磁場の横成分は $\mathbf{A}$ 、縦成分は $\mathbf{E}_{\text{extL}}$ が受け持つことになる。 $\mathbf{A}$ は横電場と横磁場の成分を持つから、物質を分極 (電流密度を誘起) する電磁場は横成分が $\mathbf{A}$ 、縦成分が $\mathbf{E}_{\text{extL}}$ という 1 つのベクトルだけで十分であることが分かる。これに電流密度ベクトル $\mathbf{I}$ が電気・磁気分極両成分を持つことを考え合わせると、線形電磁応答を表す一般的な感受率はこれらの 2 つのベクトルを関係づける 1 つの 2 階テンソルだけでよいことが分かる。

感受率を計算するには (相対論的補正項を含む) 物質 Hamiltonian H_M と相互作用 H_{int} を用いて時間に依存する摂動計算をすればよい。 H_M の固有値と固有関数を $H_M|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle$ ($\nu = 0$ は基底状態) で定義し、Schrödinger 方程式

$$i\hbar(\partial\Psi/\partial t) = (H_M + H_{\text{int}})\Psi \quad (10)$$

の逐次近似解を

$$\Psi(t) = \exp(-iH_M t/\hbar) \left[1 - (i/\hbar) \int_{-\infty}^t dt' H_{\text{int}}(t') \exp(\gamma t') + \cdots \right] |0\rangle \quad (11)$$

と書いておく。ここで、物質は初め (時刻 $-\infty$ において) 基底状態にあったとし、相互作用は断熱的に ($\gamma = 0^+$ を正の無限小量として) 導入した。また

$$H_{\text{int}}(t) = \exp(iH_M t/\hbar) H_{\text{int}} \exp(-iH_M t/\hbar) \quad (12)$$

である．任意の時刻における波動関数が得られたので，誘起電流密度 $\mathbf{I}(\mathbf{r}, t)$ は $\langle \Psi(t) | \mathbf{I}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle$ として計算される．この期待値のうち $\mathbf{A}$ と $\mathbf{E}_{\text{extL}}$ の 1 次の項をとりだすと， ω Fourier 成分に対して

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{\text{cd}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{r}'; \omega) + (1/i\omega) \mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{r}'; \omega)], \quad (13)$$

$$\chi_{\text{cd}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{r}) \mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{r}') + \bar{h}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{r}) \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{r}')] \quad (14)$$

を得る．ここで $\mathbf{I}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \langle \mu | \mathbf{I}(\mathbf{r}) | \nu \rangle$ ， $E_{\nu 0} = E_{\nu} - E_0$ ， $\bar{g}_{\nu}(\omega) = 1/(E_{\nu 0} - \hbar\omega - i\gamma) - 1/E_{\nu 0}$ ， $\bar{h}_{\nu}(\omega) = 1/(E_{\nu 0} + \hbar\omega + i\gamma) - 1/E_{\nu 0}$ である．

この χ_{cd} が微視的な線形感受率の一般形で，任意の（縦・横，電気・磁気の）外部刺激に対して物質系に生じる誘起電流密度（電気・磁気分極を含む）を表している．これは ω の関数として 1 位の極の重ね合わせで，その極の位置は物質の励起・脱励起エネルギー ($\pm E_{\nu 0}$) に対応している．もう一つの特徴はこの感受率が 2 つの座標 $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ の関数で（入射電磁場が印加される位置と電流密度が誘起される位置は一般に異なるという）「非局所的な」応答を表していることである．この非局所性は数学的には分離型積分核という都合のよい形に表わされていて，これがこの後述べる理論の大きな展開に重要な役割を果たす．

連立方程式 (8), (13) を具体的に解くには次のようにする．まず，求めたい応答電磁場 $\mathbf{A}$ の代わりに新しい変数として

$$F_{\nu 0}(\omega) = \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega), \quad F_{0\nu}(\omega) = \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega), \quad (15)$$

を定義すると，電流密度はこれらの F の 1 次式で，その横成分は

$$\mathbf{I}^{(\text{T})}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{0\nu}^{(\text{T})}(\mathbf{r}) (F_{\nu 0} + f_{\nu 0}^{(\text{L})}) + \bar{h}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{\nu 0}^{(\text{T})}(\mathbf{r}) (F_{0\nu} + f_{0\nu}^{(\text{L})})] \quad (16)$$

のように表される．ここで

$$f_{\nu\mu}^{(\text{L})} = (1/i\omega) \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{\nu\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

は外部縦電場とモデルとで決まる既知の量である．定義式から $F_{\nu 0}$ には $\mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{r})$ の横成分が， $f_{\nu 0}$ には $\mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{r})$ の縦成分が寄与することが分かる．上の結果は縦電場が横電流密度を誘起するような一般の場合を含んでいるが，($0 \leftrightarrow \nu$) の各量子遷移が常に縦または横に分類できるような対称性の良い場合には，横電流密度を励起するのは横電磁場 $\mathbf{A}$ だけである．

微視的 M-eq (8) の解は

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{A}_0(\mathbf{r}, \omega) + \mu_0 \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{I}^{(\text{T})}(\mathbf{r}', \omega) \quad (18)$$

と与えられる．ただし G は次の方程式の解で定義されるスカラーの電磁場グリーン関数である．

$$(-\nabla^2 - q^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (q = \omega/c) \quad (19)$$

$\mathbf{I}(\mathbf{r}, \omega)$ が $\{F\}$ の 1 次式であるから，上に与えた $\mathbf{A}$ も $\{F\}$ の 1 次式である．その表式を $F_{\mu\nu}$ の定義式 (15) に代入すると， $\{F\}$ を決める連立 1 次方程式が得られる．これを簡潔に表すために

$$X_{\nu 0} = \bar{g}_{\nu} F_{\nu 0}, \quad X_{0\nu} = \bar{h}_{\nu} F_{0\nu} \quad (20)$$

という新変数と、輻射補正を表す行列要素

$$\tilde{A}_{\mu\nu;\tau\sigma}(\omega) = \mu_0 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \mathbf{I}_{\mu\nu}^{(T)}(\mathbf{r}) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{I}_{\tau\sigma}^{(T)}(\mathbf{r}') \quad (21)$$

を定義すると、 $\{X\}$ を決める連立 1 次方程式は

$$\sum_{\nu} [\{(E_{\nu 0} - z)\delta_{\mu,\nu} - \tilde{A}_{\mu 0;0\nu}\} X_{\nu 0} - \tilde{A}_{\mu 0;\nu 0} X_{0\nu}] = X_{\mu}^{(0)}, \quad (22)$$

$$\sum_{\nu} [\{(E_{\nu 0} + z)\delta_{\mu,\nu} - \tilde{A}_{0\mu;\nu 0}\} X_{0\nu} - \tilde{A}_{0\mu;0\nu} X_{\nu 0}] = X_{\mu}^{(0)} \quad (23)$$

のように表される ($z = \hbar\omega + i0^+$). $\tilde{A}_{\mu\nu;\tau\sigma}(\omega)$ は電流密度 $\mathbf{I}_{\tau\sigma}^{(T)}(\mathbf{r}')$ が作る電磁場と電流密度 $\mathbf{I}_{\mu\nu}^{(T)}(\mathbf{r})$ の相互作用の -1 倍である. 上の方程式の形から $-\tilde{A}_{\nu 0;0\nu}(\omega)$ の実部 (虚部) は物質と電磁場の相互作用による励起エネルギー $E_{\nu 0}$ の輻射シフト (輻射寿命幅) である. また右辺の

$$X_{\mu 0}^{(0)} = \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{\mu 0}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_0(\mathbf{r}, \omega) + \sum_{\nu} (\tilde{A}_{\mu 0;0\nu} \bar{g}_{\nu} f_{\nu 0}^{(L)} + \tilde{A}_{\mu 0;\nu 0} \bar{h}_{\nu} f_{0\nu}^{(L)}), \quad (24)$$

$$X_{0\mu}^{(0)} = \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{0\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}_0(\mathbf{r}, \omega) + \sum_{\nu} (\tilde{A}_{0\mu;0\nu} \bar{g}_{\nu} f_{\nu 0}^{(L)} + \tilde{A}_{0\mu;\nu 0} \bar{h}_{\nu} f_{0\nu}^{(L)}) \quad (25)$$

は縦横の入射電磁場とモデルから決まる既知量である. 上の連立方程式を解いて $\{X\}$ が決まり, 続いて $\{F\} \rightarrow \mathbf{I}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}$ の順に未知の物理量が決定される. 誘起縦電場は $\mathbf{A}$ と構成方程式から, さらに誘起電荷密度は連続方程式から決まる. これらの物理量の空間座標依存性は電流密度の行列要素を重ねあわせて量子力学的に表現されているから, 当然ミクロな空間変動を表している. このようにして, 微視的な電磁応答がセルフコンシステントに求められる. 上に与えた連立方程式は以前 [1] に与えた同様な式を外部縦電場もある場合に拡張したものになっている. これによって「電場・磁場, 縦・横」のいずれについても任意のソース電磁場に対する微視的線形応答を計算する一般的な基礎方程式が定式化されたことになる. これを元にして巨視化理論を作れば十分一般性のある巨視的「M-eqs と構成方程式」ができる.

2.3 ナノ物質の微視的応答: 線形・非線形現象

この微視的応答理論の妥当性は物質系のサイズに依らないので, 長波長近似が成り立つ領域から成り立たなくなる領域までのサイズ依存性を調べるのに適している. 従来の光学応答の常識 (例えば, 応答の強さは振動子強度に比例する, など) は長波長近似の範囲でだけ通用するものが多く, その前提条件を忘れて結果だけ一人歩きをしている場合が少なくない. 広いサイズ領域を微視的応答理論で一貫して記述してみるとその様子が分かる. この応答理論は与えられた物質 Hamiltonian の固有値と固有関数で感受率を表現しているので, 物質系のサイズ・形状および内部構造が感受率の極や留数, 更にそれを通して応答スペクトルにも反映される. ナノ物質系の応答は一般に強い「サイズ・形状・内部構造」依存性を持つので, その研究にはこの微視的非局所応答理論がうってつけであることが分かる. [1] では, その観点からさまざまなナノ構造体を対象にした研究例を示した. この節ではそれらのいくつかを紹介しよう. 詳しい説明には与えられたページ数が足りないなので, 各テーマの概略といくつかの図を示

すにとどめる．詳細は [1] の 4, 5 章を見よ．

ナノサイズ「原子列」の共鳴応答[12]

「原子」としては励起子が強く閉じ込められている半導体の微粒子を考え、それを一定間隔で N 個直線状に並べた系の共鳴応答スペクトルを前節に述べた方法で計算する．原子列の長さが共鳴波長に等しくなるあたりで最低の量子化準位以外の寄与が大きくなるとともに、奇パリティ準位の寄与も似たような強度で現れ始める．(21) 式の輻射シフトのためにスペクトルのピーク位置とサイズ量子化準位がずれる．各準位について輻射シフトと輻射寿命幅の N 依存性を計算すると、 N が小さいときは偶モードが主な輻射幅（有限の振動子強度）を持つが、 N が大きくなると偶モードも奇モードも同じような輻射幅を持つことは注目に値する．（長波長近似では禁制遷移のため応答がなく、スペクトル幅も桁違いに小さい奇モードが、大きな N に対しては強度も幅も偶モードと同程度になる．）輻射寿命幅は光と物質の相互作用強度を表す「波長に依らない指標」である．

単層膜中のサイズ量子化された励起子

励起子の重心運動が閉じ込められる「弱閉じ込め」を考え、長波長近似 (LWA) が成り立つ領域から成り立たなくなる領域まで膜厚 d を変えて垂直入射光の反射・透過・吸収スペクトルを計算すると、薄い膜では重心運動の包絡関数が膜厚方向に偶対称のモードのみがスペクトルに寄与するが、LWA が破れるあたり ($d \sim c/\nu_{nb}$) から奇対称モードの寄与が大きく現れてくる (図 1)．微視的非局所応答理論を非線形光学過程に拡張すると、応答の強度は関与するモードの内部電場強度の積に比例するので、線形応答の段階で入射光に誘起される内部電場強度を詳しく調べておくと非線形過程で起こる現象の予測に役立つ．図 2 は膜厚 Na_0 (a_0 は格子定数) と入射光のエネルギーの関数として内部電場強度 $|F_{n0}|^2$ をプロットしたものである． n は重心運動をサイズ量子化した量子数で、 F_{n0} は (15) 式の $F_{\nu 0}$ に相当する．与えられたサイズ N に対して振動数を変えてみると、特定の振動数（サイズ量子化された励起子準位に輻射シフトが加わった振動数）で共鳴的に内部電場強度が増大する．試料サイズと振動数をうまく選ぶと非常に大きな内部電場の増強が起こることを示唆している．[13]

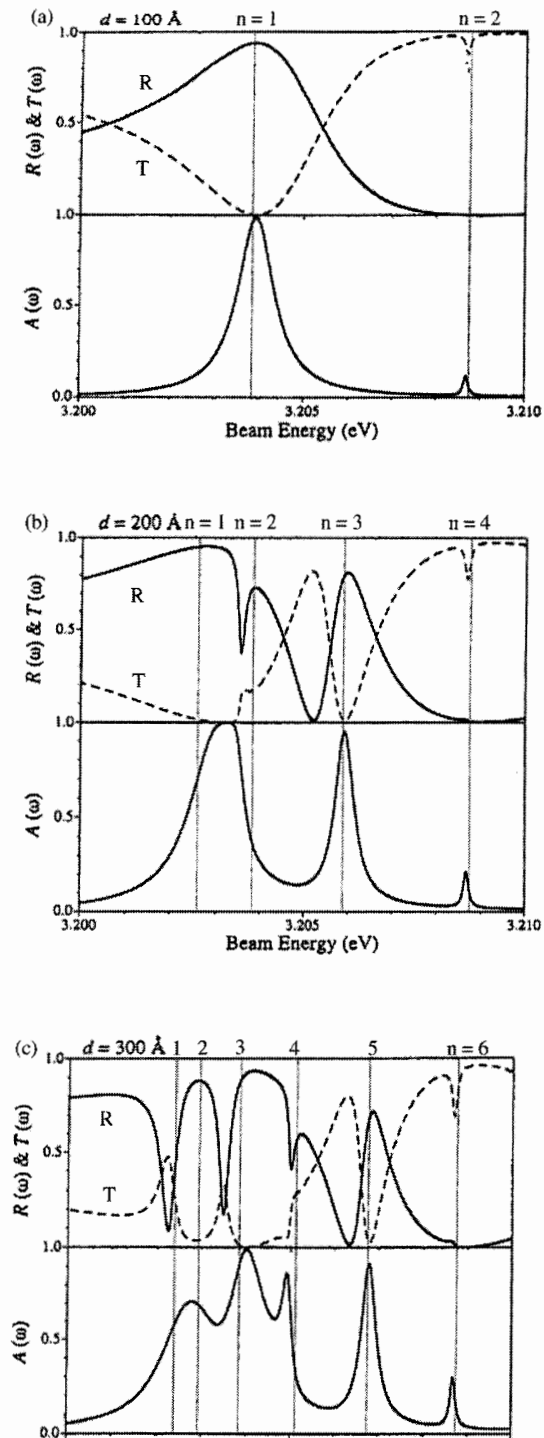


図1 CuCl 薄膜の反射・透過・吸収スペクトル。膜厚は (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm. 縦の点線はサイズ量子化励起子の位置.

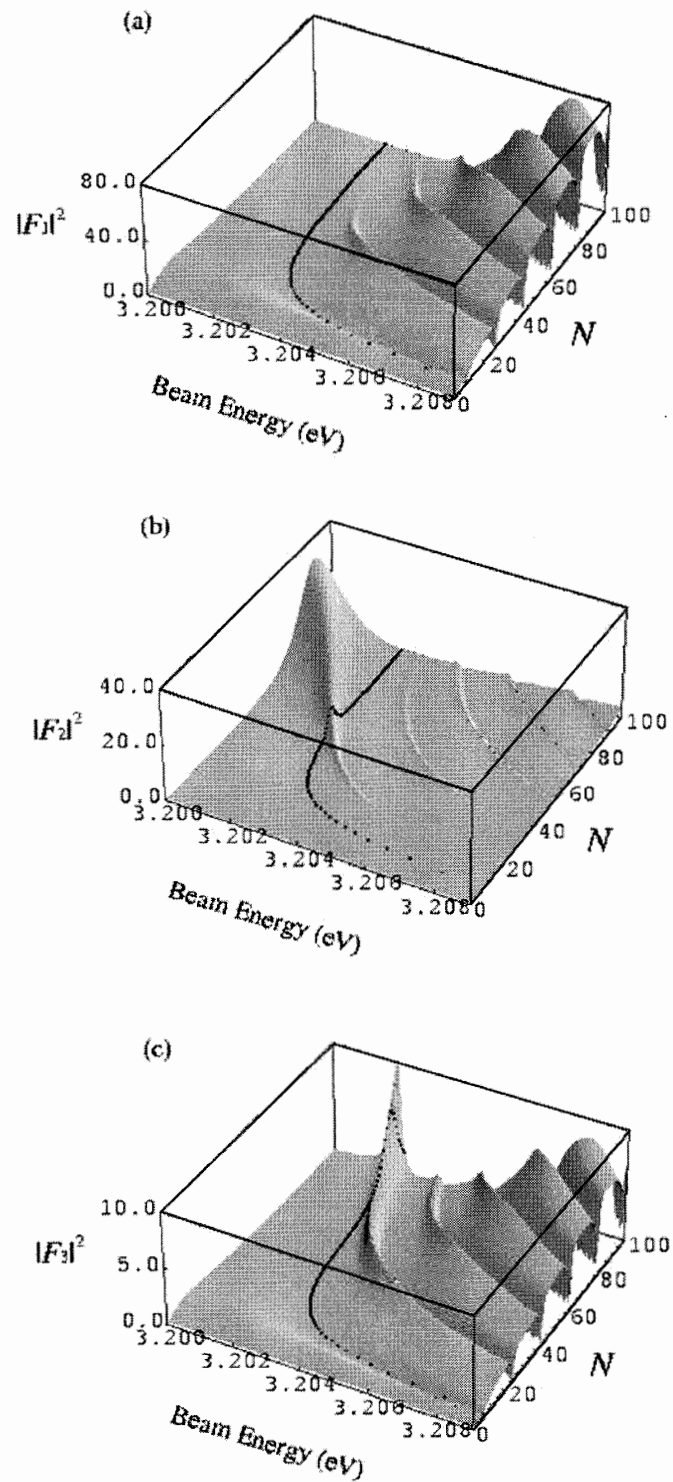


図2 系のサイズ N と入射光エネルギーの関数として表示した内部電場強度. サイズ量子化準位 $n = 1, 2, 3$ に対応する空間構成成分を別々に表示. 点線はサイズ N とともに変化する $n = 1$ 励起子エネルギーに沿ったこの曲面の切り口. $\gamma = 0.06$ meV [13]

単一球内の励起子 [14]

誘電体球の中には Whispering Gallery (WG) mode と呼ばれる共振器モードがたつが、この誘電体が励起子を持つ場合には、励起子のサイズ量子化準位と WG モードが相互作用をして混成モードが現れる。この相互作用を記述するには、背景誘電率だけによる電磁場の電磁グリーン関数を用いるのが有効である。単一球の電磁グリーン関数は解析的に与えられるので、それによる輻射補正も解析的に表現できる。この問題ではサイズ量子化準位が縦・横モードの性質をどのくらい持っているかが、応答スペクトルの構造を同定する問題に絡んで、非常に重要である。(電荷密度を誘起するのが縦モード、誘起しないのが横モードである。) これを計算するには誘起電荷密度の間の相互作用を評価するが、その際バルク的な遮蔽効果と表面電荷による遮蔽効果をともに考慮する。その結果得られる準位構造はバルクのように一つの励起子準位が縦横の準位に分裂するのとははっきり異なる。こうして求めた量子化準位を用いれば、共鳴応答スペクトルも 2.2 節の方法で計算される。[15]

薄膜中・上・近傍にある原子の電磁応答 [16]

薄膜はキャビティとしてはあまり Q 値が高くはないが、それでも固有の共鳴モードを持っているので、その近傍・内部においた原子の輻射寿命は原子の位置や励起準位の偏りに依存する。薄膜の電磁グリーン関数は簡単な解析表現ができるので、それに基づく輻射補正項の計算も簡単にできる。

誘電体球の WG モードと結合した原子 [16]

これも背景誘電体の共振器モードと電子共鳴状態の相互作用の問題で、両者の混成モードが現れる。その計算には誘電体球の Whispering Gallery (WG) mode を導く球の電磁グリーン関数が必要であるが、その解析的な形は分かっている。WG モードは表面付近に局在しているので、原子をその近傍に置くと両者の相互作用を強くすることができる。

1 ～ 3 次元の有限結晶による共鳴ブラッグ散乱 [17, 18]

「原子」をうまく配列すると電磁場との相互作用を強めることができるが、その増強因子の一つがブラッグ条件を満たすような配列で、各原子の励起状態の線形結合の中に電磁場と特別に大きな相互作用をもつものが作られる。これを 1, 2, 3 次元配列ごとに詳しく調べると、並べる素材(単一の原子, 1 本の原子列, 1 枚の原子面)ごとに並べる個数 N に比例して輻射寿命幅が増大する(N の小さな)領域があり、次いでその効果が飽和してくる領域が現れる。 N 枚の原子面をブラッグ条件に見合う間隔で並べた系についてその反射スペクトルを計算すると、 N に比例して幅の広がってゆく領域とそれが飽和してシルクハット型のスペクトルに近づく領域とに分けられる。後者は系全体が共鳴フォトリック結晶になって行く状況を示している。このフォトリック結晶は共鳴を持つ素材から作られているので、ギャップ中に新たなモードが現れる。このモードの分散は弱いけれど、有限の膜厚に対してはサイズ量子化を起こし、それに対応する細い切れ込み(狭い透過窓)がギャップによる全反射スペクトルの中央に現れる。このサイズ量子化状態に伴う内部電場はそれぞれが特有の空間構造を持っていて、各状態の分極パターンを反映している。

共鳴 SNOM における電気双極子選択則の破れ [19]

走査型近接場顕微鏡 (SNOM) は細く絞った光源で試料を照らしそこから得られる信号を光源の位置の関数として測定することにより、試料の形状を見る装置である。入射光と測定光をどのように選ぶかによって、様々な異なる情報が得られるが、特に細いファイバーで励起と測定を一緒に行う「反射モード」では、電気双極子遷移の選択則が破れて、試料の励起状態のうち電気双極子遷移と電気 4 重極子遷移が似たような強度で観測される可能性がある。

共鳴 SNOM における配置共鳴 [20, 21]

共鳴条件下で SNOM 測定を行うと、試料の共鳴準位ごとに特有の空間構造をもつ信号パターンが期待される。その際探針（光ファイバー先端）は試料の近傍にあるので、共鳴状態を作るのは試料の分極だけでなくファイバー先端の分極も全体としての共鳴準位を決めるのに寄与している。そのために試料と探針の配置に依存した共鳴（配置共鳴）効果が起こる可能性がある。試料や探針を球の組み合わせでモデル化した計算からこのような共鳴効果を導出することができる。これは試料の形を観察するには不向きな効果であるが、ある程度形の分かっている試料についてはその内部的な準位構造を探るには使えそうな効果である。

非局所性に誘導されたエネルギー・サイズ二重共鳴：大きな四光波混合信号と超高速過程 [22, 23, 24]

共鳴条件下で 3 次の非線形感受率を計算すると、3 種類のエネルギー分母と 3 つの $F_{\mu\nu}$ の積が現れる。入射振動数と試料サイズを変えるとこれらの因子はみなその大きさを変える。エネルギー分母が共鳴的な増強を示すことは当然であるが、因子 $F_{\mu\nu}$ も図 2 に示したように共鳴的な増強を示す。このことから、2 種類の因子の増強が同時に起こるようにすると、非常に大きな非線形信号の増大が可能になる。これが期待されるサイズ領域は普通「超放射条件」と呼ばれる領域よりずっと大きなサイズ域にあり、その物理的内容は物質励起と内部電場増強条件が重なることに由来する。

図 4 は厚さ 100 nm 域の GaAs 薄膜に対する縮退 4 光波混合の実験結果で、期待されるエネルギー・サイズ 2 重共鳴効果が見られる。図 5 はそれを非局所応答理論で解析した結果で、信号強度の膜厚依存性がよく再現されている。

この非線形過程では物質の共鳴励起が非常に強く起こるが、この励起状態は熱的に減衰するより早く（強い相互作用の結果）輻射的に減衰する。従来の常識では強い吸収帯を励起すると電子励起が熱になって物質の温度を上げると言うことになっているが、個々で議論する物理は熱になるより早く光になって物質は元の基底状態に戻る、ということがあり得ることを主張している。実際そのような時間領域の測定も行われて、期待通りはやい減衰時間が観測されている。

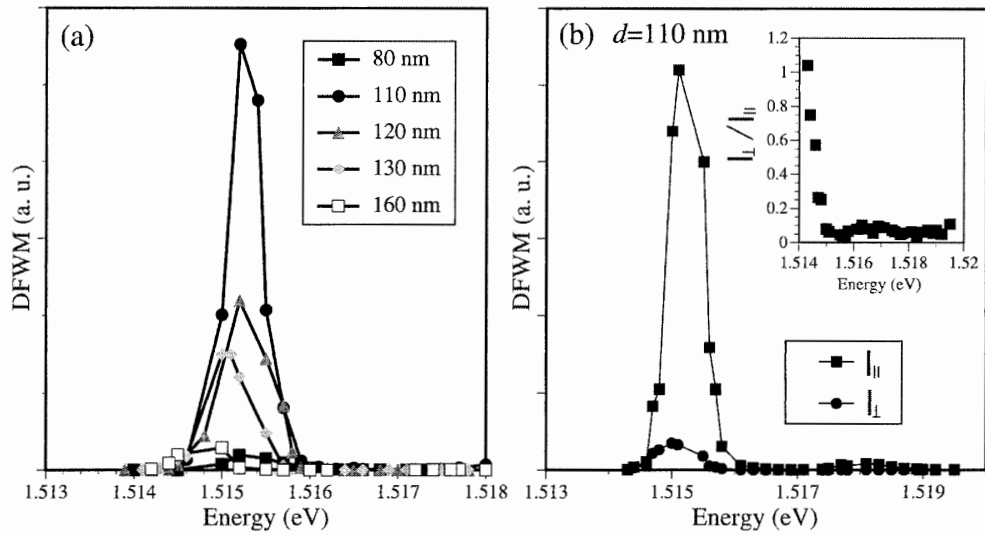


図3 GaAs 薄膜に対する縮退4光波混合におけるエネルギーサイズ2重共鳴

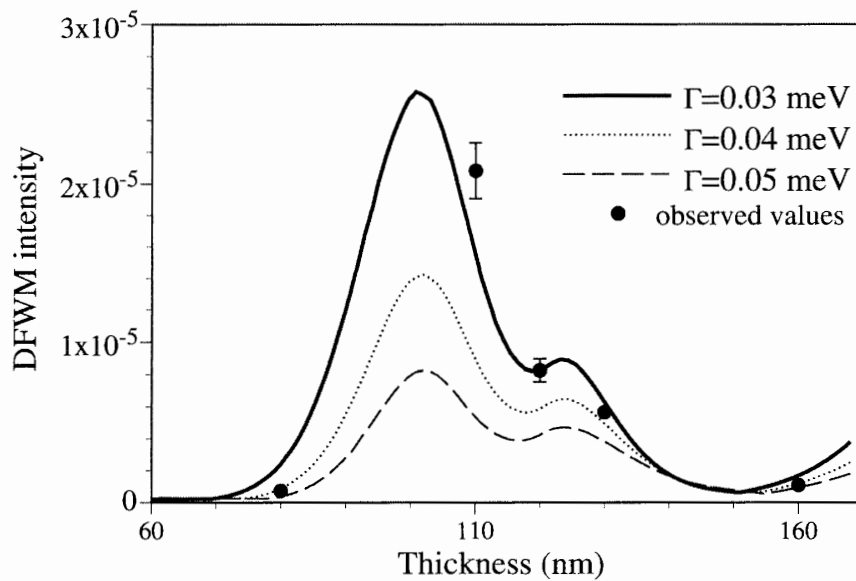


図4 前図の理論的解析. 縦軸の信号強度は各膜厚ごとのスペクトル極大値

3 巨視的局所応答理論（階層構造に納まる第一原理応答理論）

この節では、第2節の微視的非局所応答理論に長波長近似を加えるという、物理的・数学的に明快な論理によって得られる新しい巨視的電磁応答理論の詳細を示す。

3.1 問題提起

長らく定着してきたと考えられている従来の巨視的 M-eqs に逆らって新しい定式化を探索するにはそれなりの理由がある。従来形は歴史的に最初に提案された現象論であるから、1.1 節で論じた階層構造に合わないところがある。その最たる問題は必要な感受率の数が違うことである。2.2 節で示したように、微視的な応答理論では線形応答を表現するのに必要な感受率テンソルは χ_{cd} ただ1個で、これが横電磁場および縦電場に対する電気・磁気分極の全てを記述する。しかし巨視的 M-eqs の従来形では、電気分極 $\mathbf{P}$ と磁気分極 $\mathbf{M}$ が自明の独立変数として導入され、 $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$, $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ により電気・磁気感受率（テンソル）が定義される。キラル対称を持つ媒質に対してはさらにキラル感受率を導入するので、必要な感受率テンソルの数は1つどころではない。階層構造の基礎となる論理として、微視的理論を巨視化すると感受率テンソルの数が増すということは考えられないので、この点で巨視的 M-eqs の従来形は微視的 M-eqs と論理的な整合性が無いということになる。

この食い違いの原因は、微視的理論では物質を記述する力学変数が電流密度 $\mathbf{I}$ だけであるのに対して、巨視的理論では電気分極 $\mathbf{P}$ と磁気分極 $\mathbf{M}$ を独立な変数のように扱うところにある。電気的に中性の系では $\mathbf{I} = \partial \mathbf{P} + \nabla \times \mathbf{M}$ という関係が成り立つ [25] ことを利用すれば、 $\mathbf{I}$ による記述を $\mathbf{P}$ と $\mathbf{M}$ による記述に書き直せるが、一つのベクトル場を二つのベクトル場に一意的に分ける処方箋は従来の巨視化の理論で与えられたことはない。

分散方程式の形にも問題点がある。従来形では媒質中の平面電磁波（波数 $\mathbf{k}$, 振動数 ω ）に対する分散方程式は $(ck/\omega)^2 = \epsilon\mu/\epsilon_0\mu_0$ なので、この式の右辺には電気双極子遷移の極と磁気双極子遷移の極が積になって現れる。一方この後に述べる新しい巨視化理論では微視的感受率 χ_{cd} から導かれる巨視的感受率 $\chi_{em}(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて分散方程式は

$$\det[(ck/\omega)^2 \mathbf{1} - \{\mathbf{1} + (1/\omega^2 \epsilon_0) \chi_{em}^{(T)}\}] = 0, \quad (26)$$

と与えられる。 χ_{em} の極は χ_{cd} と同じなので、従来形で因子 $\epsilon\mu$ に相当する因子 $\mathbf{1} + (1/\omega^2 \epsilon_0) \chi_{em}^{(T)}$ は一位の極の重ね合わせであることが分かる。従って、ここでも従来形と新しい理論の間に食い違いがあることがわかる。

また、磁気感受率の定義 $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ にも問題がある。この定義は物質を磁化させる源が $\mathbf{H}$ にあるということを意味しているが、第一原理的な計算をするために物質 Hamiltonian と物質・電磁場の相互作用を確かな Lagrangian から導くと、物質を磁化させる磁場は $\mathbf{B}$ であることがわかる。これを敢えて $\mathbf{H}$ で書こうとすると、物質 Hamiltonian の方に妙な付加項が現れて、「荷電粒子の運動エネルギーと Coulomb ポテンシャルの和」という馴染みの Hamiltonian にならない。

さらに透磁率 μ の波数依存性にも疑問がある。磁気共鳴の理論 [26] では spin 共鳴を表す感受率

$\chi_m = \beta/(\omega_0 - \omega - i\gamma)$ に対して $\mu/\mu_0 = 1 + \chi_m$ であるから波数依存性を持たない。これに対して大きなエネルギー領域に現れる原子（および原子核）の軌道磁気双極子遷移を記述する理論では、相互作用の行列要素 $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を Taylor 展開して、電気双極子遷移を表す第 1 項は捨てて第 2 項を残し、それを電気 4 重極子遷移と磁気双極子遷移に分ける。これらの項は $O(k^1)$ だから同様な行列要素二つの積からなる μ は $O(k^2)$ の量になる。どちらも磁気双極子遷移なのにスピンか軌道かによって波数依存性が異なるのは納得できない。これは μ に関する一般論がなかったことと関係があり、スピン磁化も軌道磁化もある系に対して一般論を作ることが要求されていると受け止めるべき問題であろう。

このような諸問題に答えるためには、巨視的応答理論を第一原理的に作り直すことが必要であろう。初めに述べた「電磁応答諸理論の階層構造」という観点で、上位理論から許される近似に従って下位理論を作れば、上述の問題を含まない巨視的応答理論ができると期待される。

3.2 巨視的局所応答理論の定式化

2.2 節に与えた「微視的非局所応答理論」を階層構造の直上の理論形式と考えると、これに巨視化の近似をした時に得られる理論形式を求める。「巨視化の近似」とは微視的記述に必要なあらゆる波長成分のうち、微視的空間変動を記述する短波長成分を無視して長波長成分だけで応答を記述することである。2.2 節で用いた変数は物質系に対しては電流密度 $\mathbf{I}$ 、電磁場についてはベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ および外部縦電場 $\mathbf{E}_{\text{extL}}$ である。このうち外部縦電場は与えられた量で応答として決めるべき量ではないので、初期条件に応じて決めるべき変数は $\mathbf{I}$ 、 $\mathbf{A}$ だけである。（内部縦電場は $\mathbf{I}$ から誘起電荷密度が決まり、それによる Coulomb 電場として求められる。）

具体的には (8) 式と (13) 式を Fourier 表示して「その中の $\mathbf{I}$ 、 $\mathbf{A}$ の短波長成分を無視する」という長波長近似 (LWA) を加える。この LWA の成立条件は考える問題ごとに異なるので、いつも良い近似とは限らない。LWA が成立しないような問題は微視的応答として (2.2 節に示した方法で) 解くべきである。以下は LWA が良い近似になっているとした場合の話である。(8) 式の Fourier 表示は

$$(k^2 - q^2)\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \mu_0 \mathbf{I}^{(T)}(\mathbf{k}, \omega) \quad (27)$$

で、これを長波長近似しても変化はない。ただ、LWA が良い近似ならばこの関係式のうち、 k の小さいものだけが意味をもつ、ということになる。一方 (13) 式の Fourier 表示は

$$\mathbf{I}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}'} \chi_{\text{cd}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}'; \omega) \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{k}'; \omega) + (1/i\omega)\mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{k}'; \omega)] \quad (28)$$

であるが、LWA を加えた媒質が巨視的に一様とみなせる場合に限定すれば、 $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ の項

$$\mathbf{I}(\mathbf{k}, \omega) = \chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega) \cdot [\mathbf{A}(\mathbf{k}; \omega) + (1/i\omega)\mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{k}; \omega)], \quad (29)$$

が残る。ここで

$$\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) \mathbf{I}_{\nu 0}(-\mathbf{k}) + \bar{h}_{\nu}(\omega) \mathbf{I}_{\nu 0}(\mathbf{k}) \mathbf{I}_{0\nu}(-\mathbf{k})], \quad (30)$$

$$\mathbf{I}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = (1/V) \int d\mathbf{r} \mathbf{I}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (31)$$

である．これに LWA を施すには $I_{\mu\nu}(\mathbf{r})$ を μ, ν ごとに定義される中心座標 $\bar{\mathbf{r}}$ の周りに Taylor 展開して初めの数項を残す．すなわち

$$I_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{\exp(-i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}})}{V} \int d\mathbf{r} I_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \{1 - i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) + \cdots\} \quad (32)$$

を χ_{em} の表式中に代入すればよい．電流密度 $\mathbf{I}(\mathbf{k})$ は軌道成分とスピン成分の和で $\mathbf{I} = \mathbf{J}_0(\mathbf{k}) + i\mathbf{k} \times \mathbf{M}^{(\text{spin})}(\mathbf{k})$ だから，スピン磁化の寄与は $O(k^1)$ である．Taylor 展開で $O(k^1)$ の項まで残せば，この電流密度は以下のように電気双極子能率 $\{\bar{\mathbf{J}}_{\mu\nu}\}$ ，電気四重極子能率 $\{\bar{\mathbf{Q}}_{\mu\nu}^{(e2)}\}$ ，磁気双極子能率 $\{\bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}^{(\text{orb})}, \bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}^{(\text{spin})}\}$ で表わされる．

$$I_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{\exp(-i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}})}{V} [\bar{\mathbf{J}}_{\mu\nu} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\mu\nu}^{(e2)} + i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}] \quad (33)$$

$$\bar{\mathbf{J}}_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \langle \mu | \mathbf{J}_0 | \nu \rangle, \quad \bar{\mathbf{Q}}_{\mu\nu}^{(e2)} = \int d\mathbf{r} \langle \mu | (\mathbf{r} - \bar{\mathbf{r}}) \mathbf{J}_0 | \nu \rangle, \quad \bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu} = \bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}^{(\text{spin})} + \bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}^{(\text{orb})}, \quad (34)$$

$$\bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}^{(\text{orb})} = \sum_{\ell} \frac{e_{\ell}}{2m_{\ell}} \int d\mathbf{r} \langle \mu | \mathbf{L}_{\ell}(\bar{\mathbf{r}}) \delta(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}) \mathbf{L}_{\ell}(\bar{\mathbf{r}}) | \nu \rangle \quad (35)$$

$\mathbf{L}_{\ell}(\bar{\mathbf{r}}) = (\mathbf{r}_{\ell} - \bar{\mathbf{r}}) \times \mathbf{p}_{\ell}$ は ℓ 番目の粒子の ($\bar{\mathbf{r}}$ の周りに定義した) 軌道角運動量を表す．こうして得られた巨視的感率率は次のような形になる．

$$\begin{aligned} \chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega) = & \frac{1}{V^2} \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu}(\omega) \{ \bar{\mathbf{J}}_{0\nu} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)} + i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{0\nu} \} \{ \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)} - i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \} \\ & + \bar{h}_{\nu}(\omega) \{ \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)} - i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \} \{ \bar{\mathbf{J}}_{0\nu} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)} + i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{0\nu} \}] \quad (36) \end{aligned}$$

これは k のべき展開になっているが， $O(k^0)$ の項は $\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0}$ という因子を含むので， $\nu \leftrightarrow 0$ が電気双極子遷移であるときに非ゼロになる．また， $O(k^2)$ の項のうち $\bar{\mathbf{M}}_{0\nu} \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0}$ に比例する項は磁気双極子遷移， $\bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)} \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}$ に比例する項は電気 4 重極子遷移に対して非ゼロになる．物質の対称性が低い場合にはこれらの遷移が混じり合うことがあるので， $\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0}$, $\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}$ のような行列要素の積が非ゼロになり得る．そのような場合に $O(k^1)$ の項が $\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega)$ の中に発生する．このような対称性は通常キラル対称性と呼ばれるが，その原因は物質自体の持つ対称性のほかに，外部から印加した電場・磁場・応力などの効果でもあり得る．

上記の計算の過程で $I_{\mu\nu}(\mathbf{r})$ の線形項を電気四重極子成分と軌道磁気双極子成分に分けるには， $\mathbf{J}_0(\mathbf{r})$ の一次能率 $\bar{\mathbf{Q}}_{\mu\nu}$ に対して

$$\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\mu\nu} = \sum_{\ell} \frac{e_{\ell}}{2m_{\ell}} \int d\mathbf{r} \mathbf{k} \cdot \{ \langle \mu | (\mathbf{r}_{\ell} - \bar{\mathbf{r}}) \mathbf{p}_{\ell} \delta(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}_{\ell} - \mathbf{r}) (\mathbf{r}_{\ell} - \bar{\mathbf{r}}) \mathbf{p}_{\ell} | \nu \rangle \}. \quad (37)$$

という内積を考え，この表式の中で各 ℓ ごとに以下の書き換えをすればよい．その際 $\bar{\mathbf{r}}$ は重要ではないので $\bar{\mathbf{r}} = 0$ として，添え字 ℓ を省くと

$$\begin{aligned} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \mathbf{p})_x &= k_x x p_x + k_y y p_x + k_z z p_x \\ &= x(k_x p_x + k_y p_y + k_z p_z) + k_y (y p_x - x p_y) + k_z (z p_x - x p_z), \end{aligned} \quad (38)$$

即ち

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \mathbf{p} = \mathbf{r}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{k} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \quad (39)$$

を得る. ここで $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ は各粒子の軌道各運動量を表すので, この一体演算子は磁気双極子遷移を誘起する. 一方, 残りの演算子 $\mathbf{r}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})$ は電気四重極子遷移を引き起こす. こうして分けたものがそれぞれ上記の $\bar{M}_{\mu\nu}^{(\text{orb})}$ と $\bar{Q}_{\mu\nu}^{(\text{e2})}$ である.

3.3 新しい巨視的マクスウェル方程式

前節で示したように, 微視的非局所応答理論の長波長近似として得られるものが, 巨視的 M-eqs (27) と巨視的構成方程式 (29) である. これらの方程式がベクトルポテンシャルと誘起電流密度の長波長成分をセルフコンシステントに決める必要十分な方程式になっている. 入射電磁場の初期条件 $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}, \omega)$ を与えてこれらの連立方程式を解けば, 横電磁場 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega)$ と誘起電流密度の横成分 $\mathbf{I}^{(\text{T})}(\mathbf{r}, \omega)$ がセルフコンシステントに決まり, それを構成方程式に代入すれば誘起電流密度の縦成分 $\mathbf{I}^{(\text{L})}(\mathbf{r}, \omega)$, さらに誘起電荷密度, 誘起縦電場も求められる. $\mathbf{I}^{(\text{T})}$ は $\partial \mathbf{P}^{(\text{T})} / \partial t + \nabla \times \mathbf{M}$ の形で誘起された電気・磁気分極を含むので, この新しい形式が単一の感受率テンソル $\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega)$ だけで記述される一般的な線形電磁応答理論になっていることが分かる.

電氣的に中性の物質系においては $\mathbf{I} = \partial \mathbf{P} / \partial t + \nabla \times \mathbf{M}$ の関係が演算子として (期待値としても) 成立する [25] ことを利用して, 新しい単一感受率理論を従来の巨視的 M-eqs に似せて書き換えることができる. 具体的には次のようにする. (29) の中である一つの $\bar{g}_\nu(\omega)$ の項を取り出してその係数を書く

$$\mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) \{ \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(\text{e2})} - i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \} \cdot \{ \mathbf{A}(\mathbf{k}; \omega) + (1/i\omega) \mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{k}; \omega) \} \quad (40)$$

であるが, $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E}_{\text{extL}}(\mathbf{k}; \omega)$ であることに注意すると, この式の中で $\bar{\mathbf{M}}_{\nu 0}$ を含む項は

$$-i\mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) (\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}; \omega) = i\mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) [\bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \cdot \{ \mathbf{k} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}; \omega) \}] = \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k}; \omega) \quad (41)$$

である. すなわち, この項は誘起磁化 $\bar{\mathbf{M}}_{\mu\nu}$ と磁場 $\mathbf{B}(\mathbf{k}; \omega)$ の相互作用に比例している. 残る項は

$$(1/i\omega) \mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) \{ \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(\text{e2})} \} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}; \omega) \quad (42)$$

と書ける. 但し, $\mathbf{E} = i\omega \mathbf{A} + \mathbf{E}_{\text{extL}}$ である. 両者を合わせると

$$\mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k}) [(1/i\omega) \{ \bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(\text{e2})} \} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}; \omega) + \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k}; \omega)] \quad (43)$$

となり, この項が電場 $\mathbf{E}$ と磁場 $\mathbf{B}$ に誘起された電流密度ベクトルの一成分を表していることが分かる. この項の先頭の因子はベクトルを表しているが, (33) 式を用いてこれを $-i\omega \mathbf{P}$ と $i\mathbf{k} \times \mathbf{M}$ の形に分けることも容易にできる. 即ち, $\mathbf{I}_{0\nu}(\mathbf{k})$ のうち $\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(\text{e2})}$ が $\partial \mathbf{P} / \partial t$ の Fourier 成分を表し, $-i\mathbf{k} \times \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0}$ が $\nabla \times \mathbf{M}$ の Fourier 成分に対応している. このようにして, (29) の中の任意の一つの項を電場に誘起された電気分極・磁気分極, および磁場に誘起された電気分極・磁気分極に起因する電流密度成分の和に分けることができる. これを全ての ν および $\bar{h}_\nu(\omega)$ に比例する項について行えば, 全電流密度について同様な分解ができる. これを実行した結果は

$$\mathbf{I} = -i\omega(\mathbf{P}_{\text{E}} + \mathbf{P}_{\text{B}}) + i\mathbf{k} \times (\mathbf{M}_{\text{E}} + \mathbf{M}_{\text{B}}) \quad (44)$$

と書くことができるが、各分極成分は $\mathbf{P}_E = \chi_{eE} \mathbf{E}$, $\mathbf{P}_B = \chi_{eB} \mathbf{B}$, $\mathbf{M}_E = \chi_{mE} \mathbf{E}$, $\mathbf{M}_B = \chi_{mB} \mathbf{B}$ の形に与えられる。これら4つの感受率の第一原理的表式は以下の通りである。

$$\chi_{eE} = \frac{1}{\omega^2 V} \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu} (\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)}) (\bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}) + \bar{h}_{\nu} (\bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}) (\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)})] \quad (45)$$

$$\chi_{eB} = \frac{-i}{\omega V} \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu} (\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)}) \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} + \bar{h}_{\nu} (\bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} - i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}) \bar{\mathbf{M}}_{0\nu}] \quad (46)$$

$$\chi_{mB} = \frac{1}{V} \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu} \bar{\mathbf{M}}_{0\nu} \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} + \bar{h}_{\nu} \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} \bar{\mathbf{M}}_{0\nu}] \quad (47)$$

$$\chi_{mE} = \frac{i}{\omega V} \sum_{\nu} [\bar{g}_{\nu} \bar{\mathbf{M}}_{0\nu} (\bar{\mathbf{J}}_{\nu 0} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{\nu 0}^{(e2)}) + \bar{h}_{\nu} \bar{\mathbf{M}}_{\nu 0} (\bar{\mathbf{J}}_{0\nu} + i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{Q}}_{0\nu}^{(e2)})] . \quad (48)$$

電気分極と磁気分極が混じり合わない非キラル対称系では $\chi_{eB} = 0, \chi_{mE} = 0$ で、 χ_{eE} と χ_{mB} の極に同じものは無いが、キラル系では同じ励起状態がどの感受率にも寄与し得る。この形の構成方程式に現れる磁場は $\mathbf{B} (= \nabla \times \mathbf{A})$ であって $\mathbf{H}$ ではあり得ない、従って第一原理からは磁気感受率を $\mathbf{M}_B = \chi_{mB} \mathbf{B}$ で定義するのが正しい。無理に $\mathbf{M}_B = \chi_m \mathbf{H}$ を定義しようとすると、対応する物質ハミルトニアンがなじみの形 H_M にならない ([2], 5.3 節)。

3.4 分散方程式, 巨視的境界条件

与えられた媒質の中で平面電磁波の伝搬を記述する分散関係を決めるには、外部からの入射電磁場は無いとして巨視的 M-eqs (27) と巨視的構成方程式 (29) を連立させた方程式

$$(k^2 - q^2) \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \mu_0 \chi_{em}^{(T)}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}; \omega), \quad (q = \omega/c) \quad (49)$$

の物理的に有意な解（外場がゼロでも振幅が有限な解）が存在する条件を求めればよい。右辺の上付き添え字 T は横ベクトルを導くテンソル成分を意味する。すなわち、 ζ 軸が $\mathbf{k}$ に並行であるような直交座標系 (ξ, η, ζ) を用いれば、 $\chi_{em}^{(T)}$ は ξ, η を脚とする 2 行 2 列のテンソル成分である。するとこの方程式は A_{ξ}, A_{η} に関する斉次連立 1 次方程式であるから、有意な解の存在条件は「係数行列の行列式がゼロになること」

$$\det[(k^2 - q^2) \mathbf{1} - \mu_0 \chi_{em}^{(T)}(\mathbf{k}, \omega)] = 0, \quad (50)$$

である。通常の巨視的 M-eqs で用いられる分散方程式は

$$\det[k^2 \mathbf{1} - q^2 (\epsilon \mu)^{(T)} / \epsilon_0 \mu_0] = 0 \quad (51)$$

であるから、 $1 + (\mu_0/q^2) \chi_{em}$ が $\epsilon \mu$ の代わりをしていることになる。従来の巨視的 M-eqs では ϵ, μ はそれぞれ電氣的励起、磁氣的励起を一位の極とする独立な感受率であるから、積 $\epsilon \mu$ にはそのような極の積が現れるのに対して、新しい分散方程式中のそれに対応する項は $1 + (\mu_0/q^2) \chi_{em}$ で、ここには電氣的励起、磁氣的励起の寄与が単純な一位の極の重ね合わせとして現れる。後で述べるように、この奇妙な違いの原因は従来型の議論における磁気感受率の定義が正しくない（第一原理理論における定義と違っている）ためである。

巨視系の分散方程式が微視系の場合と違うところは、感受率 $\chi_{\text{em}}(\mathbf{k}, \omega)$ の k 依存性が分母の励起エネルギーではなく分子の行列要素にのみ存在することである。そのため 2.1 節で述べた A B C 問題は生じない。分散方程式は与えられた ω に対して k の 4 次方程式であり、2つの偏光成分に対して 4つの波が（前方・後方へ伝搬する波が2つずつ）存在するだけである。分母の励起エネルギーの k 依存性が重要な場合は物質励起に長波長のコヒーレンスがあることを意味しており、そもそも長波長近似が成り立たないので、微視的応答として計算しなければならない。

具体例の一つとして、左手系媒質を考えてみよう。これは 1950 年代に Veselago [27] によって提案された “ $\epsilon < 0, \mu < 0$ ” という条件で与えられる新規の電磁媒質である。積 $\epsilon\mu$ は正であるから媒質中には実波数の伝搬波が存在するが、入射波とつながるこの波は $k < 0$ かつ群速度が正 $v_g > 0$ という、従来あまり考えられたことのない性質をもつため、人工物質による実現の可能性が開けてきた 1990 年代以降急速に関心を集めた。

これを実現する物質系として、 $\epsilon < 0$ の振動数域に磁気的な共鳴がある媒質を考えよう。まず、非キラル対称の場合を扱う。偏光については縮退しているとして、一つの成分だけを考える。従来型の理論では、

$$\epsilon/\epsilon_0 = \epsilon_b < 0, \quad \mu/\mu_0 = 1 + \frac{b}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \quad (52)$$

と置く。 ω_0 は磁気励起の共鳴振動数、 γ は微小な正の減衰定数、 $b(> 0)$ は共鳴の強さで、 ϵ_b は負の定数とする。一方新しい巨視的応答理論では

$$\chi_{\text{em}}(k, \omega) = \chi_{\text{eE}}^{(b)} + \frac{k^2 b'}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \quad (53)$$

と置き、 $b' > 0$, $1 + (\mu_0 c^2 / \omega^2) \chi_{\text{eE}}^{(b)} = \epsilon_b$ とする。それぞれの場合の分散方程式は

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 = \epsilon_b \left\{ 1 + \frac{b}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \right\} \quad (54)$$

および

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 = \epsilon_b + \mu_0 \left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 \frac{b'}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \quad (55)$$

である。後者を

$$\left(\frac{ck}{\omega}\right)^2 = \frac{\epsilon_b}{1 - \frac{\mu_0 b'}{\omega_0 - \omega - i\gamma}} \quad (56)$$

と書き直すと、実波数の解の存在条件について前者との違いが明瞭になる。（ γ を無視すれば）従来型の場合、右辺が正になるのは（ $\epsilon_b < 0$ だから） $\omega_0 < \omega < \omega_1$ の振動数域である。ただし、 ω_1 は $\mu = 1 + b/(\omega_0 - \omega) = 0$ の根である。一方、新しい分散方程式では $\omega_2 < \omega < \omega_0$ のとき実波数の解が存在する。ただし、 ω_2 は $1 - \frac{\mu_0 b'}{\omega_0 - \omega - i\gamma} = 0$ の根である。このように実波数の解が現れる振動数域が共鳴振動数の高波数側か低波数側かという本質的な違いが生じる。このような解は $\epsilon < 0$ の全反射振動数域に透過窓を作るので、この透過窓が ω_0 のどちら側に現れるかを測定すれば上記の食い違いに実験的判定を下すことができる（という提案を行っているが、今のところそれに呼応する実験は行われていない）。それぞれの場合の分散曲線を一緒に表示したものが図 12 である。 $k = 0$ に関して対称なので、 $k < 0$ の領域だけ図示している。

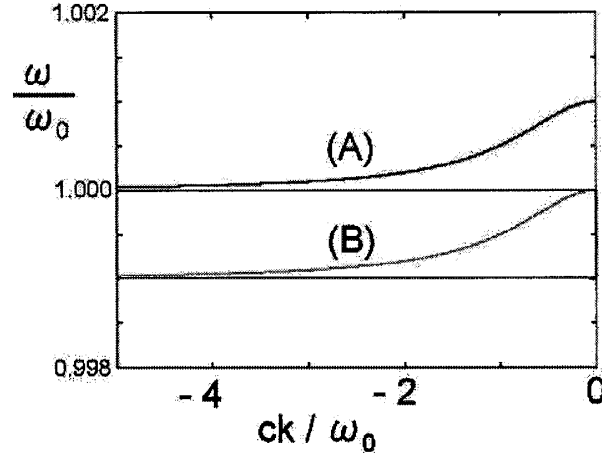


図5 非キラル左手系の分散曲線 (A) 従来の巨視的理論の結果, (B) 新理論の結果. 図中で振動数は ω_0 で規格化し, 波数は ω_0/c で規格化してある. $\epsilon = -1.0, \delta = b/\omega_0 = b'/\omega_0 = 0.001$.

この問題は理論的にははっきりしていて, 磁気感受率を(従来のように) $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ で定義するか, $\mathbf{M} = \chi_{mB} \mathbf{B}$ で定義するかの違いに起因する. $\mu/\mu_0 = 1 + \chi_m = 1/(1 - \chi_{mB})$ だから, 磁気感受率の定義を変えれば同じ分散方程式になる. これらの異なる定義の仕方は, 共鳴エネルギーを与える物質ハミルトニアンが2つの定義で同じではないことを意味している. 1.2節で述べたように微視的応答理論における物質ハミルトニアンは(4)に相対論的補正を加えたものであるが, 構成方程式の古典論ではその点の定義が明らかではない. モデルハミルトニアンを与えて感受率を導く議論は行われているが, 物質と電磁場の全ハミルトニアンを「輻射場+物質+相互作用」に切り分ける議論は見たことがない. 1.2節の議論を解析力学が許す範囲でいろいろ書き換えることはできるが, 敢えて $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ という定義に合うように相互作用を書き換えると, 物質ハミルトニアンは(4)に馴染みのない付加項を加えたものになり, それに応じた励起エネルギーの変化が現れることになる([2], 5.3節). 従って, 物質ハミルトニアンは馴染みの(4)という形を想定しながら, 磁気感受率の定義を $\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}$ にしておくというやり方は首尾一貫しない論理である.

上記のモデルにキラル対称効果を導入するのは興味ある問題である. 前と同様に $\epsilon_b < 0$ の振動数域に, 電気双極子と磁気双極子の両方の性質が混ざった共鳴が存在する, というモデルを扱う. この場合は偏光状態が縮退しないので, 2つの横成分をあらわに扱う必要がある.

χ_{em} として次のようなモデルを考える. 上述した (ξ, η, ζ) 座標系で

$$[\chi_{em}]_{(\xi, \eta)} = \chi_{eE}^{(b)} + \frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \begin{bmatrix} a' + k^2 b' & ic'k \\ -ic'k & a' + k^2 b' \end{bmatrix} \quad (57)$$

を考えて分散方程式を解くと図2のような分散曲線を得る. 実波数の進行波が存在する領域では1つの振動数に対して4つの解があるが, それぞれの偏光に対して2つずつ伝搬波がある. 行列 χ_{em} の形

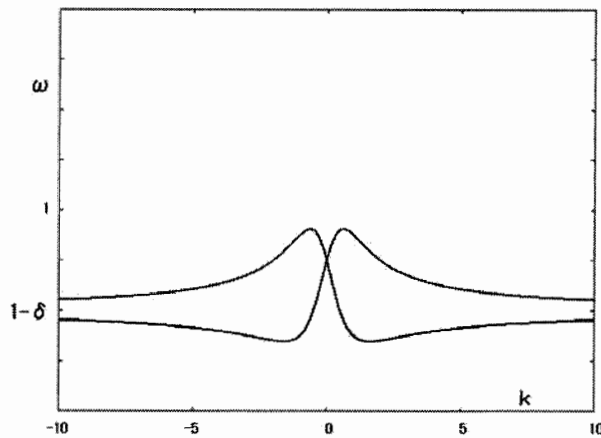


図 6 図 12 のモデルにキラリティを加味した系の分散曲線。振動数は ω_0 で、波数は ω_0/c で規格化してある。振動数 $(1 - \delta)$ はキラリティが無い場合の μ のゼロ点に相当する。

から対角化したときの固有解が $A_\xi \pm iA_\eta$ という形になることは明らかであるので、これらの実波数の固有解は右左の円偏光になっている。従って各円偏光ごとに 2 つずつの根が存在する。

$k > 0$ の向きに入射した（この固有振動数の領域の）光は 2 つの根のうちどちらにつながるかは、系にわずかな減衰を入れたとき波が進行しながら減衰するという物理的な条件から決まるが、一般にこれは与えられた進行方向に向かって群速度が正になる分枝に対応している。（[2], 4.1.1 節）。

電磁場の境界条件

3.3 節の議論によって電気中性系については、電気分極を $\mathbf{P} = \mathbf{P}_E + \mathbf{P}_B$, 磁気分極を $\mathbf{M} = \mathbf{M}_E + \mathbf{M}_B$ と定義することにより、Ampère の法則は $\nabla \times \mathbf{B} = (\partial \mathbf{P} / \partial t) + \nabla \times \mathbf{M} + \partial \mathbf{E} / \partial t$ と書けるので、 $\mathbf{H} = \mathbf{B} - \mathbf{M}$, $\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}$ と従来通りに定義すれば、従来形 $\nabla \times \mathbf{H} = \partial \mathbf{D} / \partial t$ が導かれる。電気・磁気についての Gauss の法則と Faraday の法則も $\mathbf{D}, \mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{B}$ を用いて従来と同じ形に書けるので、巨視的電磁場の媒質表面（界面）における境界条件は従来と同じ形になる。

3.5 従来形式との比較, キラル感受率・磁気感受率の定義

上記の新しい巨視的応答理論が従来の巨視的 M-eqs と最も異なるところは構成方程式が一つだけという点である。これは初めから意図した結果であるが、それが当然の帰結として出てきたのは記述に必要な力学変数を必要最小限度のものに限ったためである。それを保障するために、第一原理的な議論を「電磁場と荷電粒子系に対する一般的な Lagrangian」に基づいて行い、「物質、電磁場、相互作用」の Hamiltonian を矛盾なく定義することから出発した。解析力学の範囲ではさまざまな変数の選び方、およびそれに対応するさまざまな「物質、電磁場、相互作用」の Hamiltonian の選択が可能であるが、「物質 Hamiltonian は荷電粒子の運動エネルギーとクーロンポテンシャルの和（にスピン軌道相互作用など

の相対論的補正項を加えたもの)で、電磁場 Hamiltonian は横波の真空電磁場、という常識的なものを選ぶ」という制約を加えると、1.2 節で述べた形になる。

この結果は「単一の感受率テンソルで任意の(電場・磁場および縦・横の)外場に対する線形電磁応答を一般的に記述する」という形式になっている。物質の応答は誘起電流密度として表現されているが、電気的中性の物質系ではこれを電気分極と磁気分極の寄与に分けることができる。これらの分極は電場で誘起される電気分極と磁場に誘起される磁気分極だけでなく、電場で誘起される磁気分極と磁場に誘起される電気分極も含んでいる。即ち、キラル感受率も含んだ第一原理的感受率の表式になっている。

これに伴って 3.1 節で論じた従来型の $\mathbf{M}$ -eqs にまつわる問題点も皆解決される。分散方程式に現れる感受率テンソルも一つだけだから、電氣的励起の極と磁氣的励起の極は単なる和として現れるので従来型のように両者の積が現れることはない。また、磁気双極子遷移の寄与は χ_{em} の $O(k^2)$ の項として現れるので、スピンの場合と軌道の場合で違いが出ることはない。磁気感受率の定義も「物質、電磁場、相互作用」の Hamiltonian の選択の段階で $\mathbf{M} = \chi_{\text{mB}} \mathbf{B}$ しかあり得ないことがわかる。

単一の感受率で巨視的応答が記述されるべきことは Landau-Lifshitz [28], Agranovich-Ginzburg [29], I'linski-Keldish [30] も気づいていて、筆者の論理とは異なる処方箋(の初めだけ)を書いているが、具体的な結果は何も与えていない。その理由は推測するしかないが、その当時の時代の要求が熟していなかったのかも知れないし、電磁応答諸理論の階層構造に基づく計算の基礎も不十分だったとも言えよう。微視的非局所応答理論を自ら構築していた筆者にとっては、階層構造の論理に従って長波長近似を通して下位の理論を導出することは比較的容易であった。これによって初めて、電磁応答理論の階層構造の中にきちんと納まるような巨視的電磁応答理論ができたと言える。

キラル感受率は現象論としては早い時期から議論があつて、 $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ を拡張して「電場で誘起された磁化」や「磁場で誘起された電気分極」の効果を含めるため、対称性から許される付加項の検討がなされた [31, 32, 33]。現在 Drude - Born - Fedorov (DBF) 方程式と呼ばれている構成方程式は(一様で等方的なキラル媒質の場合)次のような形であるとされている [34]。

$$\mathbf{D} = \epsilon(\mathbf{E} + \beta \nabla \times \mathbf{E}), \quad (58)$$

$$\mathbf{B} = \mu(\mathbf{H} + \beta \nabla \times \mathbf{H}). \quad (59)$$

3.3 節で定義した4つの感受率と $\mathbf{P} = \mathbf{P}_E + \mathbf{P}_B$, $\mathbf{M} = \mathbf{M}_E + \mathbf{M}_B$ を用いて $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}(= \epsilon \mathbf{E})$, $\mathbf{H} = (1/\mu_0) \mathbf{B} - \mathbf{M}(= \mathbf{B}/\mu)$ を書き換えれば、

$$\mathbf{D} = (\epsilon_0 + \chi_{\text{eE}}) \mathbf{E} + \chi_{\text{eB}} \mathbf{B}, \quad (60)$$

$$[(1/\mu_0) - \chi_{\text{mB}}] \mathbf{B} = \mathbf{H} + \chi_{\text{mE}} \mathbf{E} \quad (61)$$

となるが、これは上記の DBF 方程式と異なる。本質的な相違点は、DBF 方程式が二つの独立な方程式として提案されているのに対して、新しく得た二つの式は1つの構成方程式から分けて作った(従って元に戻せる)という点である。この違いは分散方程式を求めてみればもっとはっきりする。DBF 方程式を $\mathbf{M}$ -eqs に代入して「外場がなくても振幅有限の解が存在する条件」を書き下すと次の分散方程式を得る。

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)^2 = \epsilon\mu (1 \pm \beta\omega\sqrt{\epsilon\mu})^{-2}. \quad (62)$$

キラル感受率 β の前の複号は与えられた ω に対して波数 $|k|$ が 2 つの値をとることを示しており、(偏光方向に応じて) 位相速度が異なるというキラル系の特徴を定性的に与えている。しかし、この構成方程式の右辺は ω の関数として 2 位 (以上) の極を持っており、 χ_{em} で書かれた方程式が 1 位の極の重ね合わせであることは明瞭に異なっている。DBF 方程式は現在もメタマテリアルやマルチフェロイック系の研究に現象論として用いられているが、特に共鳴付近ではその妥当性に大きな疑問符が付く。これまで述べてきた単一感受率理論はキラル対称も含めた一般的な媒質を第一原理的に記述するものになっている。

最後に感受率の定義に関して IUPAP や IUPAC が「標準」としている文書についてコメントしておきたい。IUPAP が発行した "Symbols, Units, Nomenclature and Fundamental Constants in Physics" というタイトルの文書 [35] には実験家・応用研究者の多くが留意していると思われるが (1987 年以来改定されておらず今日も有効な) この文書にはそもそもキラル感受率が言及されていないという不備がある。

更に、この文書における磁気感受率の定義は物質ハミルトニアン の定義とつじつまが合っていない。化学者を対象にした同様な文書は Green Book として IUPAC から出版されており [36]、邦訳については最近正誤表の改定が行われたが [37]、上記の不十分さは依然として残されている。

参考文献

- [1] K. Cho, *Optical Response of Nanostructures: Microscopic Nonlocal Theory*, Springer Verlag, Heidelberg 2003, 邦訳版: 張 紀久夫「ナノ構造物質の光学応答」, シュプリンガー東京 2004
- [2] K. Cho, *Reconstruction of Macroscopic Maxwell Equations: A Single Susceptibility Theory*, Springer Verlag, Heidelberg 2010
- [3] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, second Ed., McGraw-Hill, New York 1955, Chap. XII ;
C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Hermann, Paris 1977, pp.1213
- [4] J.L. Birman: *Excitons*, ed. by E.I. Rashba and M.D. Sturge, North Holland, 1982, p. 72;
P. Halevi: *Spatial Dispersion in Solids and Plasmas*, ed. by P. Halevi, Elsevier, 1992, p. 339;
V.M. Agranovich and V.L. Ginzburg: *Crystal Optics and Spatial Dispersion, and Excitons*, Springer Verlag 1984;
F. Forstmann and R.R. Gerhardts: *Metal Optics Near the Plasma Frequency*, Springer Verlag 1986
- [5] S.I. Pekar: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33** (1957) 1022 [Sov. Phys. JETP **6** (1957) 785]
- [6] G.S. Agarwal, G.S. Pattanayak, and E. Wolf: Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1022; Phys. Rev. B **8** (1973) 4768
- [7] R. Zeyher, J.L. Birman, and W. Brenig: Phys. Rev. B **6** (1972) 4613
- [8] A. Maradudin and D.L. Mills: Phys. Rev. B **7** (1973) 2787
- [9] A. D'Andrea and R. Del Sole: Phys. Rev. B **25** (1982) 3714
- [10] K. Cho and M. Kawata: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4431
- [11] K. Cho and H. Ishihara: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 754
- [12] Y. Ohfuti and K. Cho: Phys. Rev. B **51** (1995) 14379

- [13] H. Ishihara and K. Cho : Phys. Rev. B**53** (1996) 15823.
- [14] H. Ajiki, T. Tsuji, K. Kawano, and K. Cho: Phys. Rev. B**66**, 245322 (2002)
- [15] H. Ajiki and K. Cho: Phys. Rev. B**62** (2000) 7402
- [16] J. Ushida, T. Ohta and K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2439
- [17] T. Ikawa and K. Cho: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1381
- [18] T. Ikawa and K. Cho: Phys. Rev. B **66** (2002) 085338
- [19] K. Cho, Y. Ohfuti and K. Arima: Surf. Sci. **363** (1996) 378
- [20] J. Ushida and K. Cho: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **314** (1998) 215
- [21] K. Cho, Y. Ohfuti and K. Arima: Jpn. J. Appl. Phys. **34** Suppl. 34-1, (1995) 267
- [22] K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 475 .
- [23] K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura, T. Isu, H. Ishihara, K. Cho: Physica E**7** (2000) 661.
- [24] H. Ishihara, K. Cho, K. Akiyama, N. Tomita, Y. Nomura and T. Isu: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) ;
- [25] C. Cohen-Tannoudji et al.: *Photons and Atoms*, Sec. IV.C (Wiley Interscience, New York, 1989)
- [26] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper & Row New York, 1963)
- [27] V. G. Veselago, Soviet Phys. Uspekhi **10** (1968) 509
- [28] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electromagnetics of Continuous Media* (Pergamon Press, Oxford, 1960)
- [29] V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Crystal optics with Spatial Dispersion, and Excitons*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1984, Sec.6
- [30] Yu. A. Il'inskii and L. V. Keldysh, *Electromagnetic Response of Material Media* (Plenum Press, New York, 1994)
- [31] P. Drude, *Lehrbuch der Optik*, Leipzig, S. Hirzel 1912
- [32] M. Born, *Optik*, Heidelberg, J. Springer 1933
- [33] F. I. Fedorov, Opt. Spectrosc. **6** (1959) 49; *ibid.* **6** (1959) 237
- [34] Y. B. Band: *Light and Matter*, p.142 (Wiley, New York, 2006)
- [35] IUPAP document, *Symbols, Units, Nomenclature and Fundamental Constants in Physics*, Physica, **146A** (1987) 1-67
- [36] IUPAC document, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Third Edition (RSC Publishing, Cambridge, 2007).
- [37] 「物理化学で用いられる量・単位・記号 第3版」(講談社, 2009), 正誤表:
<http://www.nmij.jp/public/report/translation/IUPAC/iupac/GB-errata-20101201.pdf>