

サブゼミ「光で探る物質の電子状態」テキスト 岡村英一（神戸大学理学研究科物理学専攻）

＜概要＞ 物性物理学において、光を用いて物質の電子状態や格子振動などを研究する手法は「光物性」と呼ばれています。このサブゼミでは光物性の基礎を解説します。

第1回ゼミでは物質に含まれる電子と光（電磁波）の相互作用が古典電磁気学と量子力学によってどう理解でき、それが金属や半導体などの光学的性質にどう反映されるのかを説明します。その応用例として液晶ディスプレイに多用されている「透明電極」、つまり天然には存在しない「透明な金属」を作る原理を解説します。

第2回では、冒頭に第1回の内容を復習した後、主に赤外線領域の光を使った私たちの光物性研究の内容について紹介していきます。まずなぜ光の中でも特に赤外線を用いるのかを説明した後、実際に観測される赤外スペクトルの例として巨大磁気抵抗を示す物質 $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ での結果を紹介します。その後電子間の強い相互作用のために特異な物性を示す「強相関電子系」物質の中でも特に、「重い電子系」と呼ばれる希土類化合物について、その電子状態を赤外分光で研究した結果を解説します。さらにシンクロトロン放射光を高輝度な赤外光源として用いた、高圧での強相関電子物質の赤外分光研究についてお話しします。以上より光を用いた電子状態研究の基礎を学んでいただくことを目標とします。

講義内容の項目一覧

第1回

- § 0. 光と物質の関わり（光物性入門）
- § 1. 媒質中におけるマクロな電磁気学のまとめ（復習）
- § 2. 電子と光の相互作用（ミクロなモデル）
- § 3. 金属と絶縁体（半導体）の光スペクトル
- § 4. 透明電極の原理と作り方

第2回

（第1回の復習をまずやった後で）

- § 5. 赤外線を使った光物性（赤外線の何がよいか？）
- § 6. 巨大磁気抵抗物質 $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ における電子状態と赤外スペクトル
- § 7. 希土類化合物（重い電子物質）の電子状態と赤外分光
- § 8. シンクロトロン放射光を用いた高圧赤外分光

§ 1. 媒質中におけるマクロな電磁気学のまとめ

< 1-1 : 媒質（誘電体）内部の Maxwell 方程式 >

外部電場 $\vec{E}_0$ の下に置かれた物質中に電場 $\vec{E}_{in}$ 、分極（単位体積当たりの電気双極子モーメント） $\vec{P}$ が存在する時、電束密度 $\vec{D}$ を以下のように定義する。（一般に $\vec{E}_{in} \neq \vec{E}_0$ ）

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{in} + \vec{P}$$

電気感受率 χ を用いると $\vec{P} = \chi \vec{E}_{in}$ なので、

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{in} + \chi \vec{E}_{in} = \epsilon \vec{E}_{in} \rightarrow \epsilon = \epsilon_0 + \chi$$

同様に磁化 $\vec{M}$ が存在する時、磁場の強さ $\vec{H}$ を以下のように定義する。

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$$

すると物質中の Maxwell 方程式は以下になる。（以後 $\vec{E}_{in}$ は単に $\vec{E}$ と表記するが、外部電場 $\vec{E}_0$ とは異なることに注意。 $\vec{H}$ も同様である。）

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) &= \rho & \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) &= \vec{i} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{aligned}$$

電場、磁場があまり大きくない場合、一般に $\vec{D} \propto \vec{E}$, $\vec{B} \propto \vec{H}$ である。このとき

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu \vec{H}$$

という比例関係が成り立つ。 ϵ 、 μ は物質の誘電率および透磁率であり $\epsilon > \epsilon_0$ 、 $\mu > \mu_0$ である。

巨視的な電荷、電流が存在しない時 $\rho = 0$ 、 $i = 0$ であり、Maxwell 方程式は

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

となる。これは波動方程式であり媒質中の光速 v は、

$$v = 1/\sqrt{\mu \epsilon}$$

である。媒質中の光速 v は、真空中の光速 c よりも小さい。その比

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0} \frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$$

を屈折率と呼ぶ。可視光領域の屈折率は、例えば水で 1.3, ガラスで 1.5, ダイヤモンドで 2.4 程度である。透明な物質は一般に非磁性体であり $\mu \cong \mu_0$ なので、

$$n^2 = \epsilon / \epsilon_0$$

となり、屈折率と非誘電率が結びついていることがわかる。

< 1-2 : 時間に依存する分極と変位電流 >

- ・ 電場が時間と共に振動する場合を考える。 $\rightarrow \vec{u}$ （正負の電荷の偏り）および誘電体両面の分極電荷も振動するため、物質内部には「変位電流」が流れる。
- ・ 変位電流は、導体に電池をつないだ場合に流れる「真電流」とは異なる。（実際に誘電体の端から端まで電荷が移動するわけではない。）

- ・ 変位電流密度（単位面積あたりの変位電流）を $\vec{i}_d$ [A/m²] とすると、

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p} = \frac{1}{V} \sum_i (q\vec{u}) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i (q \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}) = \vec{i}_d$$

- ・ 同様に、変位電流による電気伝導度 σ は、通常の伝導度と同様に

$$\vec{i}_d = \sigma \vec{E}_{in}$$

< 1-3 : 振動する電場、分極、電流の位相と複素平面表示 >

- ・ 一般的に $\vec{E}$ の振動と $\vec{P}$ 、 $\vec{i}_d$ の振動の間には位相のずれがある。これは物質中の電子やイオンの運動が、ミクロな「摩擦」を伴うためである。そのような位相差をあからさまに扱うため、まず電場を

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

とおく。 $\vec{k}$ は波数ベクトルであり、方向が電磁波の進行方向に沿った、大きさ $2\pi/\lambda$ のベクトルである。ただし実際に観測される電場は上式の実部である。

$$\text{Re} \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{実際に観測される電場})$$

- ・ 複素平面で原点を中心に角速度 ω で回転する長さ E_0 のベクトルを考え、図1のように実軸への投影が実際の電場と考えればよい。(→バネにつながれた重りの単振動は、その振幅と同じ半径の等速円運動を、バネの方向に投影したものであるのと同じ。)

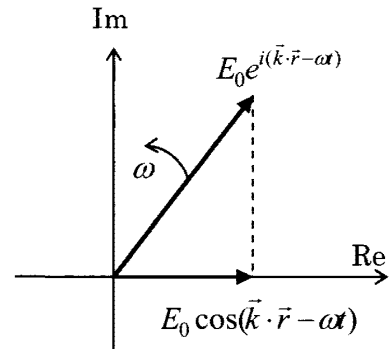


図1：電場の複素平面表示

- ・ 同様に $\vec{P}$ 、 $\vec{i}$ についても複素数として以下のように表す。

$$\vec{P} = (\chi_1 + i\chi_2) \vec{E}$$

$$\vec{i}_d = (\sigma_1 + i\sigma_2) \vec{E}$$

$$\vec{D} = (\epsilon_1 + i\epsilon_2) \vec{E}$$

- ・ まず $\vec{P}$ について、 $i = e^{i(\pi/2)}$ であるから、以下を得る。

$$\vec{P} = (\chi_1 + i\chi_2) \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \chi_1 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \chi_2 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \pi/2)} \quad (2-24)$$

第1項に比べて2項は位相が $\pi/2$ だけ大きく、図2のようになる。電流と電場について同様に図示したのが図3である。

- ・ $\vec{E}$ 、 $\vec{P}$ 、 $\vec{i}_d$ 、 $\vec{D}$ はいずれも、複素平面上で原点を中心に角速度 ω で回転する長さ一定のベクトルと見なせる。

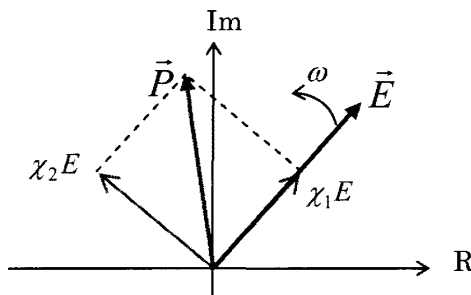


図2：電場と分極の複素平面表示例

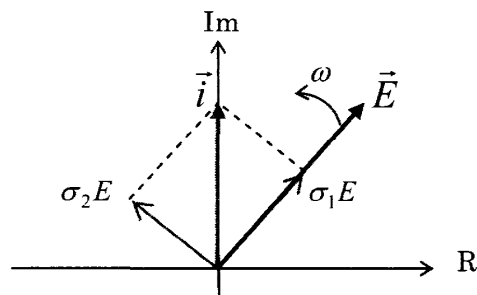


図3：電場と電流の複素平面表示例

- ・これらの間の位相差は、複素平面上でそれぞれに対応するベクトルの間の角度である。
- ・現実に観測される量は、対応するベクトルの実部（実軸への投影）で与えられる。
（交流回路で I, V を複素表示し、電気抵抗 R の代わりに複素インピーダンス Z を考えると I, V の位相を考えやすくなるのと似ています。）

< 1-4 : 複素数表示した $\sigma, \chi, \varepsilon$ の間の関係 >

- ・ $\vec{i}_d = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ 、 $\vec{P} = \chi \vec{E}$ より、 $\vec{i}_d = (-i\omega) \vec{P} = -i\omega(\chi_1 + i\chi_2) \vec{E} = (\sigma_1 + i\sigma_2) \vec{E}$ なので、

$$\sigma_1 = \omega\chi_2, \quad \sigma_2 = -\omega\chi_1$$

- ・ $\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = (\varepsilon_0 + \chi) \vec{E}$ および上式から

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + \chi_1, \quad \varepsilon_2 = \chi_2$$

- ・ 以上より、

$$\sigma_1 = \omega\varepsilon_2, \quad \sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$$

- ・ $\vec{E}, \vec{P}, \vec{i}_d, \vec{D}$ だけでなく $\sigma, \chi, \varepsilon$ もすべて ω の関数であることに注意。

< 1-5 : 物質による電磁波の吸収 >

$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(kr - \omega t)}$ において、 k を複素数とする ($k = k_1 + ik_2$)。すると

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(kr - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r + ik_2 r - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(k_1 r - \omega t)} e^{-k_2 r}$$

光強度 $I(r)$ はポインティングベクトルで与えられ、電場の2乗に比例するので、

$$I(r) \propto \vec{E}^2 = E_0^2 e^{-2k_2 r}$$

となる。これを図示すると図4のようになる。

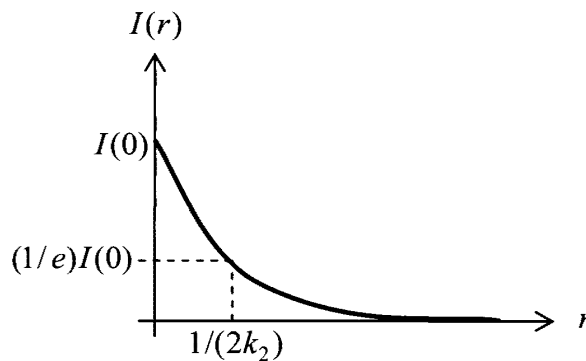


図4：波数が複素数である場合の電磁波の強度

→ k を複素数とすると、伝播とともに強度が減衰する電磁波を扱うことができる。

- ・ $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = n^2$ であるから、複素誘電率を以下のように定義する。

$$\frac{1}{\varepsilon_0} (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) \equiv (n_1 + in_2)^2$$

この両辺の実部と虚部をそれぞれ比較して、以下の関係式を得る。

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = n_1^2 - n_2^2, \quad \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0} = 2n_1n_2$$

- ・ n_2 は電磁波の減衰を表す。透明な物質ではゼロとなる。
- ・ n_1 は、 n_2 が小さい ω 領域では通常の屈折率に等しい。
- ・ 以後は簡単のため $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$, $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}$, $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}$ をそれぞれ単に ε , ε_1 , ε_2 とおく。(比誘電率)

$$\varepsilon_1 = n_1^2 - n_2^2, \quad \varepsilon_2 = 2n_1n_2$$

$$\rightarrow n_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{1/2}, \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

- ・ 光の減衰は、通常 k_2 ではなく吸収係数 α を用いて表す。光の進む距離を z とおくと、

$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z}$$

$$\alpha = 2k_2 = \frac{2\omega n_2}{c} \quad (\text{単位は } 1/\text{m}。1/\text{cm} \text{ もよく使われる})$$

< 1-6 : 異なる媒質の境界面での電磁波の反射 >

図5のように屈折率 n_a , n_b の物質の境界面での電磁波の反射、透過を考える。

まず電磁波の減衰がない場合を考える。このとき n_a, n_b は実数。振幅を図5のようにおく。 $\vec{E}$, $\vec{H}$ に関する境界条件より、

$$E_0 + E_a = E_b, \quad H_0 - H_a = H_b$$

が成り立つ。(入射波と反射波で $\vec{H}$ の正の方向が異なるのは波の進行方向との関係による) また $\vec{E}$ と $\vec{H}$ は独立ではなく、Maxwell 方程式より次の関係

$$H_j = \sqrt{\frac{\mu_a}{\varepsilon_a}} E_j \quad (j=0, a), \quad H_b = \sqrt{\frac{\mu_b}{\varepsilon_b}} E_b$$

が成り立つ。非磁性体の場合 $\mu_a = \mu_b = \mu_0$ であり、上の2式を連立して解くと

$$r = \frac{E_a}{E_0} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b}$$

が得られる。

- ・ $n_a > n_b$ のとき r は必ず正になり、 $n_a < n_b$ の時は必ず負になる。

$$r = \frac{E_a}{E_0} = \left| \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right| \quad (n_a > n_b \text{ の時}), \quad r = \frac{E_a}{E_0} = -\left| \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right| \quad (n_a < n_b \text{ の時})$$

すなわち $n_a < n_b$ のときは入射波と反射波の位相が π ずれる固定端反射に相当し、 $n_a > n_b$ の時は位相変化がない自由端反射に相当する。(高校物理で天下りの的に習った結果ですね)

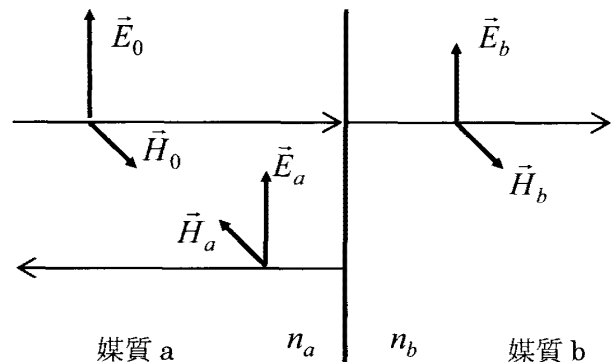


図5：境界面における電磁波の反射と透過

- ・ あからさまに位相を導入して「複素反射率」を定義すると、より理解しやすい。

$$\hat{r} = re^{i\theta}, \quad r = \left| \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right|$$

とおくと θ は入射波と反射波の位相差を表し、 $-1 = e^{i\pi}$ であるから(57)より

$$\theta = 0 \quad (n_a > n_b \text{ の時}), \quad \theta = \pi \quad (n_a < n_b \text{ の時})$$

- ・ 光強度（単位時間に単位断面積を通過するエネルギー）の反射率 R は $|r|^2$ で与えられる。

$$R = |r|^2 = \frac{|E_1|^2}{|E_0|^2} = \left(\frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right)^2$$

- ・ 空気中で可視光をガラスに入射する場合を考えると、 n_a は 1.0, n_b はほぼ 1.5 である。すると上の式より R は 4% になる。メガネやカメラのレンズでは、 R をさらに減らすために「反射防止膜」という誘電体多層膜コーティングを行う場合が多い。（メガネレンズを斜めに光にかざすと緑やピンク色に見えるのはなぜか？考えてください）

- ・ **電磁波が減衰する場合は** n_a, n_b ともに複素数となる。簡単のため $n_a = 1.0$ （真空中で減衰無し）、 $n_b = n_1 + in_2$ とおく。（例えば真空中から吸収のある媒質への入射）このとき

$$\hat{r} = re^{i\theta} = \frac{1 - n_1 - in_2}{1 + n_1 + in_2}$$

であり反射波の位相シフト θ は 0, π 以外の任意の値を取りうる。 R は

$$R = |r|^2 = \frac{(n_1 - 1)^2 + n_2^2}{(n_1 + 1)^2 + n_2^2} \quad (2)$$

§ 2. 電子と光の相互作用（ミクロなモデル）

< 2-1 : 束縛された電子の古典的扱い：ローレンツモデル >

- ・ 原子に束縛された点電荷 q が固有振動数 ω_0 で単振動をしていると仮定する。
- ・ この電子が振動電場 $\vec{E}$ の下に置かれるとき、その運動方程式は

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} = -m\omega_0^2 \vec{r} - m\gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + q\vec{E}$$

右辺第 1 項はバネ定数 $k = m\omega_0^2$ による復元力、第 2 項は速度に比例する摩擦力であり、第 3 項が電荷に作用するクーロン力である。書き換えて、

$$\frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E}$$

- ・ $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ とおく。（可視・赤外領域では $r \ll \lambda$ なので $\vec{r}$ 依存性は無視する。実際の電場は実部 $\text{Re} \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$ である）十分時間が経った後は $\vec{r}$ も振動数 ω で振動するはず。（ただし両者の位相は異なる）よって $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{i\omega t}$ とおく。代入して

$$\left[(i\omega)^2 + i\omega\gamma + \omega_0^2 \right] \vec{r} = \frac{q}{m} \vec{E} \quad \rightarrow \quad \vec{r} = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E}$$

これより分極は

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \vec{p} = \frac{N}{V} (q\vec{r}) = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E}$$

ここで N は原子数、 V は体積である。電気感受率 χ の定義より

$$\chi = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega},$$

$$\chi_1 = \frac{Nq^2}{mV} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad \chi_2 = \frac{Nq^2}{mV} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

・ $\varepsilon = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0}$ (ε は比誘電率) だから、

$$\varepsilon_1 = 1 + \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 mV} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \quad \varepsilon_2 = \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 mV} \right) \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

・ $\gamma = 0$ とおくと $\varepsilon_2 = 0$ となる (吸収無し)

→ エネルギーのロス γ によることがわかる。

< 2-2 : ローレンツモデルによる光学スペクトル >

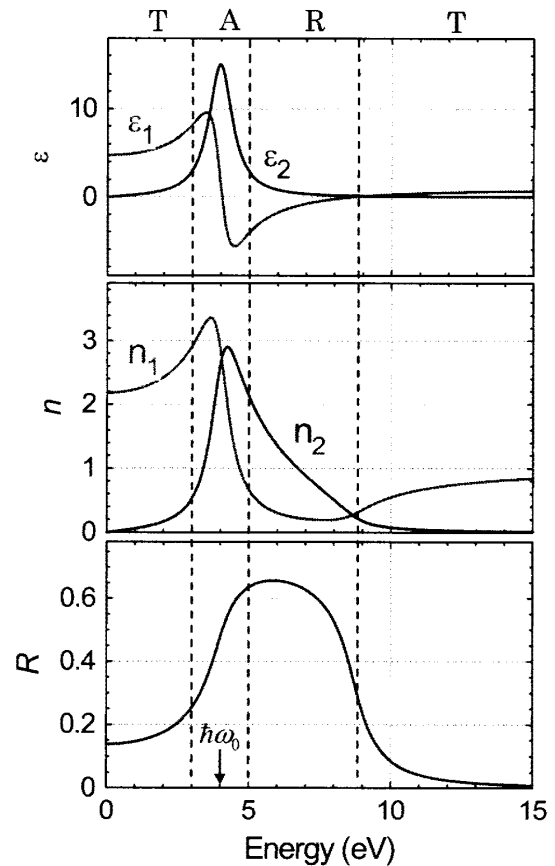
上の $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を前ページの(1)式に代入して n_1, n_2, α を求め、さらに前ページの(2)式に代入するとこのモデルによる反射率 R を求めることができる。図6に計算例を示す。

図6 (右図) : ローレンツモデルによる光学スペクトルの計算例。ここでは $(Nq^2 / \varepsilon_0 mV) = 60 \text{ eV}^2$ 、 $\hbar\omega_0 = 4 \text{ eV}$ 、 $\hbar\gamma = 1 \text{ eV}$ とおいている。Tは光が透過しやすい領域、Aは強く吸収される (エネルギー損失がある) 領域、R は光が強く反射される領域を表している。A, R の両領域では媒質内で電場が急激に減衰するが、R では光が反射するためであり、エネルギーは吸収されないことに注意。

なお、現実の物質のデータを解析する際は $1 \rightarrow \varepsilon_\infty$ と置き換える必要がある。 ($\varepsilon_\infty > 1$)

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 mV} \right) \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

これは大きな ω_0 を持つ遷移 (バンド間遷移) の影響である。(図8 参照)



< 2-3 : 量子力学における光吸収 >

- ・ 粒子としての光：フォトン (photon) のエネルギーと運動量

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$p = h/\lambda = \hbar k$$

- ・ 振動数 ν の光はエネルギー $h\nu$ および運動量 $\hbar k$ を持つ粒子として振る舞う。
- ・ 量子状態：物質中において電子が取りうるエネルギーは、離散的な（とびとびの）量子状態である。
- ・ フォトンのエネルギーを吸収することによって電子がある量子状態 ψ_1 から ψ_2 へ移ることを遷移と呼ぶ。このとき吸収されたフォトン は消滅する。
- ・ $E_2 - E_1 = \hbar\omega$ のとき吸収は起きやすいが、 $E_2 - E_1 > \hbar\omega$ だとどんなに光強度が強くても（フォトン数が多くても）吸収は起きにくい。

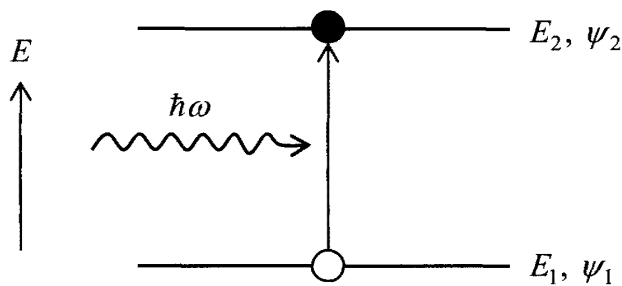


図 7 : 2つの状態間の電子遷移とフォトンの吸収。

< 2-4 : ローレンツモデルの結果に対する量子力学の効果 >

- ・ 量子力学 → 振動数 ω_0 の古典的調和振動子の代わりに、エネルギー E_i をもつ固有状態（量子状態） ψ_i の集まりを考える。（ $i=0, 1, 2, \dots$ $i=0$ が基底状態）
- ・ $\hbar\omega_i = E_i - E_0$ とおくと、 $0 \rightarrow i$ の遷移に対応する ε は、量子力学によれば、

$$\varepsilon = 1 + \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{f_i}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad \text{ただし } f_i = \frac{2m\omega_i}{e^2 \hbar} |\langle \psi_i | \vec{p} | \psi_0 \rangle|^2$$

- ・ f_i は $0 \rightarrow i$ の遷移の「振動子強度」と呼ばれ、 $0 \rightarrow i$ の遷移確率を与える。
- ・ $\vec{p} = e\vec{r}$ は電気双極子モーメントに対応する演算子である。
- ・ ψ_i としては、電子状態のみならず、格子振動の状態、分子回転の状態、などあらゆる量子状態が可能である。
- ・ $\hbar\omega_i = E_i - E_0$ を満たす時、ローレンツモデルで $\omega = \omega_i$ において得られる ε 、 n 、 R などが、実際の実験データをよく説明する。

- ・ 実際の物質ではエネルギーの異なる様々な量子状態が存在する → 和を取る。

$$\varepsilon = \sum_i \left[1 + \left(\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{f_i}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma_i\omega} \right]$$

・実際に観測される ϵ_1 の模式図を図8に示す（絶縁体の例）。実際は異なるエネルギーを持つ複数の電子遷移、格子振動による多くの構造が $\epsilon_1(\omega)$ スペクトルに現れる。

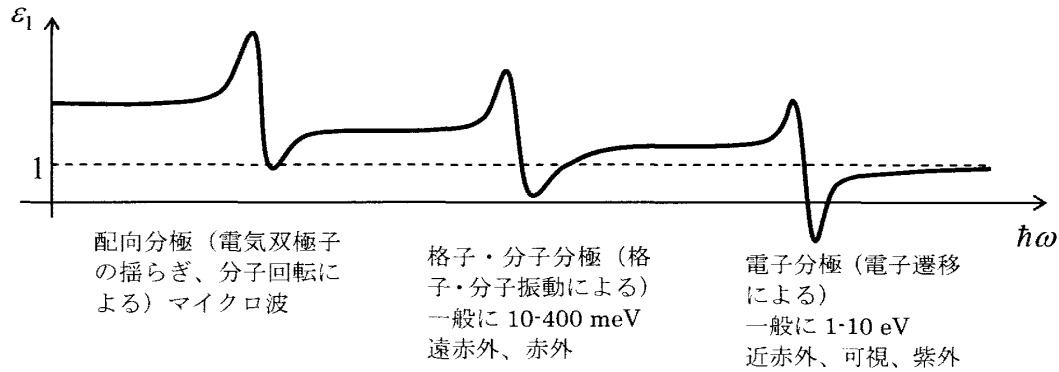


図8：物質における様々な分極と誘電率の実部。

< 2-5：格子振動の光スペクトル実測例 >

図9のように正負イオンの変位により分極が生じる。

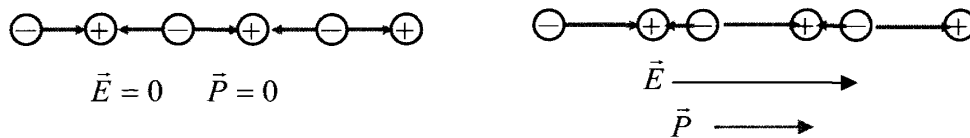


図9：イオンの振動による分極。矢印は電気双極子モーメントを表す。

このような格子振動の固有振動数は光学スペクトルの遠赤外領域に観測される。図10に代表例として $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ という物質の格子振動スペクトルを示す。

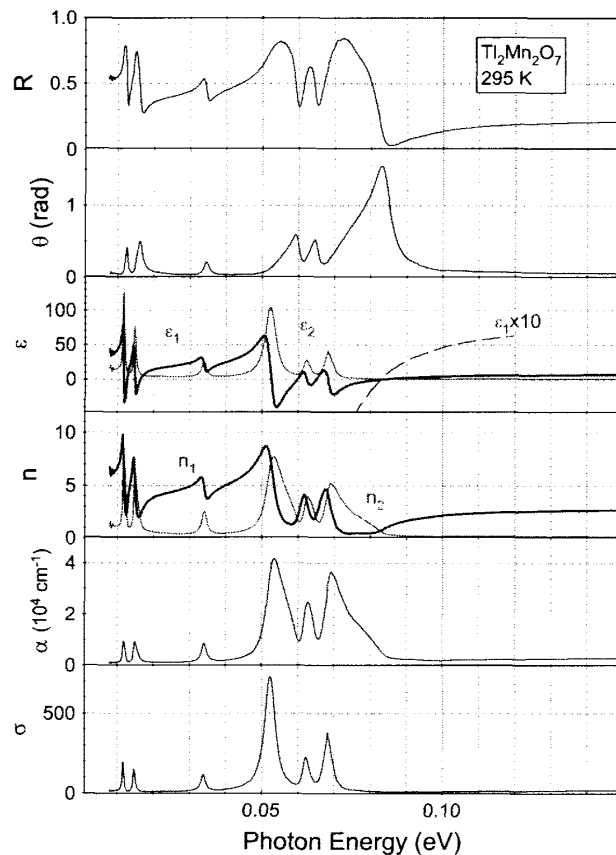


図10（右図）： $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の反射スペクトルの実測データ R と Kramers-Kronig 関係式を R に適用して求めた位相 θ 、誘電関数 ϵ 、屈折率 n 、吸収係数 α 、光学伝導度 σ 。（データは岡村らによる）

< 2-6 : 自由電子の光学応答の古典的モデル：ドルーデモデル >

- ローレンツモデルにおいて $\omega_0=0$ とおくことによって、振動電場に対する自由な電子の応答が得られる。

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)},$$

$$\varepsilon_1 = 1 - \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2}, \varepsilon_2 = \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V} \right) \frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

- プラズマ振動数 ω_p を以下のように定義する。

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m V}$$

すると誘電関数は以下のように書ける。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)},$$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \varepsilon_2 = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

これより複素屈折率も計算することができる。

- 複素伝導度 σ は光学伝導度とも呼ばれる。< 1-4 > で導いた結果を使って、

$$\sigma_1 = \omega \varepsilon_2 \varepsilon_0 = \left(\frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2},$$

$$\sigma_2 = -\omega(\varepsilon_1 \varepsilon_0 - \varepsilon_0) = \left(\frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\omega}{\omega^2 + \gamma^2}$$

ここで $\gamma = 1/\tau$ とおく。 τ は電子の緩和時間である。(平均自由時間程度) すると

$$\sigma_1 = \left(\frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{1/\tau}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \left(\frac{Ne^2 \tau}{mV} \right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\sigma_2 = \left(\frac{Ne^2}{mV} \right) \frac{\omega}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \left(\frac{Ne^2 \tau}{mV} \right) \frac{\omega}{\tau(1 + \omega^2 \tau^2)} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \frac{\omega}{\tau}$$

ここで $\sigma_0 = \frac{Ne^2 \tau}{mV}$ は良く知られたドルーデモデルにおける直流電気伝導度であり、 $\omega = 0$ と

おくと、実際に $\sigma_1 = \sigma_0$, $\sigma_2 = 0$ となる。複素表示では $\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau}$ となる。

< 2-7 : ドルードモデルでの光学スペクトル : 「プラズマ反射」 >

$\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$, $\hbar\gamma = 0.2 \text{ eV}$ で計算した $\varepsilon(\omega)$, $n(\omega)$, $\sigma(\omega)$ および $\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$, $\hbar\gamma = 1, 0.2, 0.05 \text{ eV}$ で計算した $R(\omega)$ の例を図 1 1 に示す。

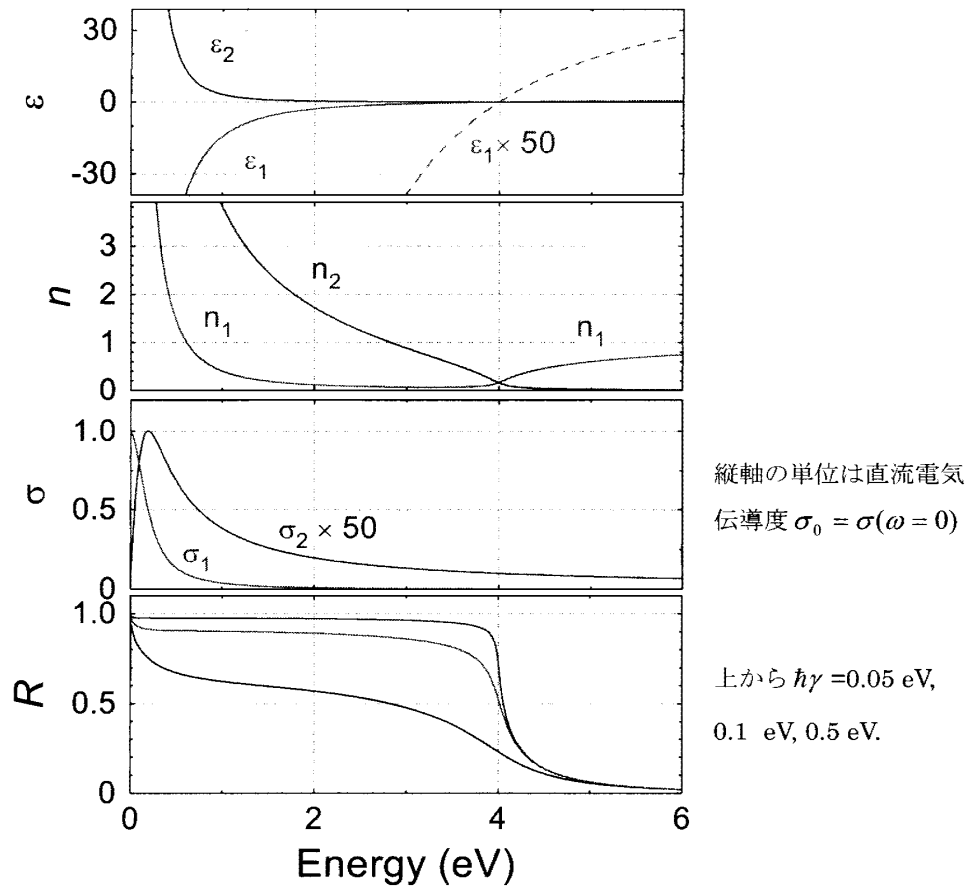


図 1 1 : ドルードモデルによる、金属の光学応答（プラズマ反射）の計算例。 ε 、 n 、 σ については $\hbar\omega_p = 4 \text{ eV}$, $\hbar\gamma = 0.1 \text{ eV}$ の計算例を示している。

- ・ 前ページの振動数 ω_p よりも低振動数側では反射率が非常に高い→金、銀、アルミニウム、鏡などにおける「金属光沢」の起源。
- ・ 荷電粒子の集まりは「プラズマ」と呼ばれるため、自由電子のドルード応答は「プラズマ振動」ともよばれ、またその光反射は「プラズマ反射」と呼ばれる。
- ・ プラズマ振動は多くの電荷による位相の揃った集団振動（集団励起）である。
- ・ ω_p より高振動数側では急激に反射率が減少し、 n_1 が大きく n_2 が小さい→金属は ω_p よりも振動数の高い光に対しては透明である。（物質内部の自由電子では、ここでは考慮していないバンド間遷移の影響で、完全に透明にはならないが）
- ・ プラズマ反射は、地球上空の電離層で電波を反射させて長距離通信が可能になる理由でもある。また電離層では振動数の高い FM 波、TV 波などは反射しないのも、上で述べた理由による。

< 2-8 : バンド構造の効果 >

バンド理論によれば、金属、絶縁体、半導体、などの違いは、バンドにどのように電子が充填されるかによって決まる。図 1 2 に模式図を示す。

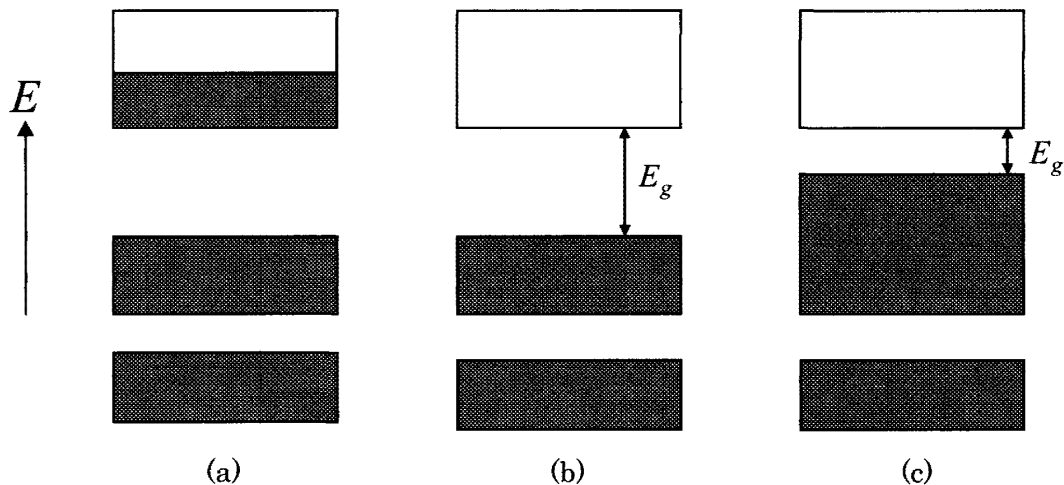


図 1 2 : (a)金属、(b)絶縁体、(c)半導体のバンド模式図。灰色の部分は電子で専有された部分を表す。 E_g はバンドギャップを表す。半導体の E_g は絶縁体よりも小さいが、両者の区別の厳密な定義はない。

バンドギャップがあると、電子がフォトンを吸収して一つのバンドから別のバンドへ「バンド間遷移」する時には、< 2-3 >での扱いが利用できる。(量子力学的な遷移確率を表す振動子強度を、古典的なローレンツモデルの表現に組み込んだ表式)

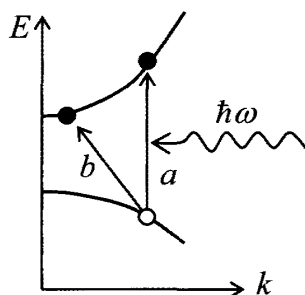


図 1 3 : バンド間遷移の模式図。図中 a は遷移の前後で電子の k が変わらない「直接遷移」を、 b は k が変化する「間接遷移」を表す。

ただし、どのような k の間でも光学遷移が許されるわけではなく、電気双極子遷移の範囲内では、遷移前後の k がほとんど変化しない「直接遷移」しか許されない。(図 1 3 の a に示したような、 k が変化しない遷移) これは、可視・赤外領域のフォトンの運動量が、電子の運動量に比べてずっと小さいため、大きな運動量変化を伴うような遷移は起こせないからである。図 1 3 の b のように電子の運動量が大きく変化するような場合は「間接遷移」と呼ばれ、格子振動や格子欠陥などによって運動量を供給されることで可能となる。

§ 3. 金属と絶縁体の典型的な光スペクトル (§ 1, 2 のまとめ)

現実の物質の光スペクトルにおいては、これまでに見てきた様々な光学応答、すなわちドレーデ応答（プラズマ反射）、フォノン吸収、バンド間遷移などによる構造が同時に観測される。単純な金属、絶縁体（半導体）の場合について、そのバンド構造、反射スペクトル $R(\omega)$ 、光学伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ の模式図を下に示す。

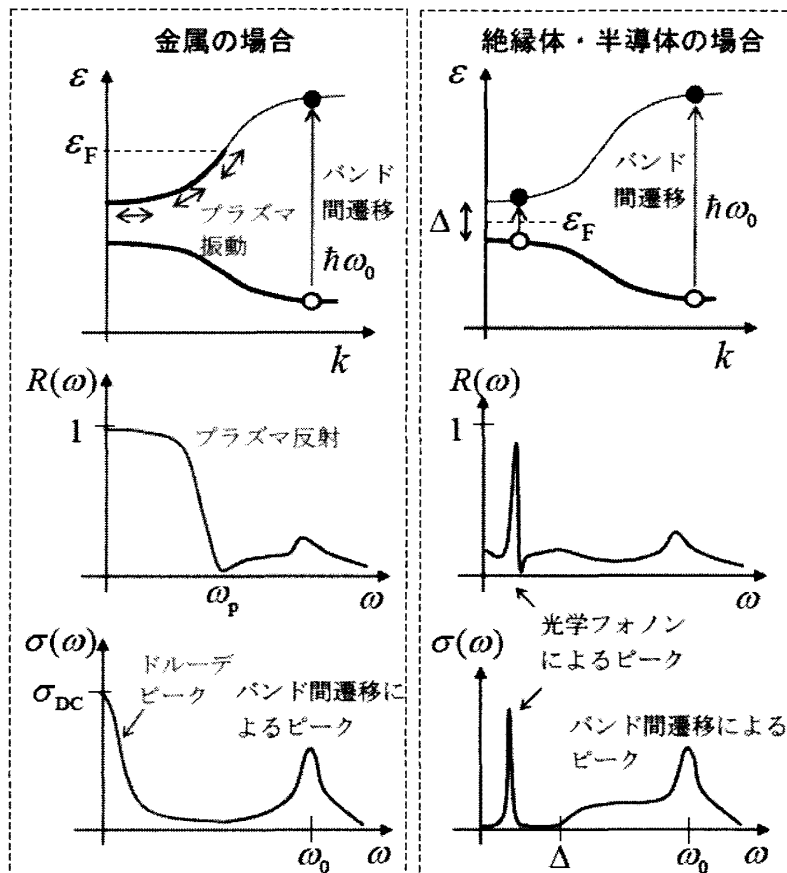


図 1-4 : 金属と絶縁体（半導体）の場合の電子状態、反射スペクトル、光学伝導度を概念図に表したものの。

< § 1-3 の参考文献 >

物質中の電磁気学：例えば「電磁気学 II」長岡洋介著（岩波書店）

#非常に分かり易いです。学部レベルから復習したい方にお勧め。

光物性の基礎的テキスト：

「固体の諸性質」（パーンズ固体物理学）G. パーンズ著

#Gerald Burns の名著”Solid State Physics”を分冊した訳本のうちの一冊。原著をぜひ薦めます（分厚いですが）。Kittel, Aschcroft-Mermin と並ぶ、しかしより直感的説明を重視した、優れた教科書だと思います。

光物性の専門的テキスト：

M. Dressel and G. Gruner, “Electrodynamics of Solids”（主に金属）

#とても詳しく、銅酸化物高温超伝導体などカバーする内容も up to date.

P. Yu and M. Cardona, “Fundamentals of Semiconductors”（主に半導体）

#半導体に限らず光物性一般の教科書としても優れた、素晴らしい本です。

§ 4. 透明電極の原理と作り方

これまでに見てきた物質の光学スペクトルと電子状態を巧みに利用した実用材料に「透明電極」つまり透明でありながら金属のように電気伝導を示す物質があります。透明電極は我々が日々使用している PC モニター、TV、ゲーム機の表示などの液晶ディスプレイ (LCD) で大変重要な役割を担っている部品です。

LCD に使われている個々の画素は、薄い液晶 (糸状の高分子の方向を揃えて並べたもの) の膜を透明電極で挟んだ構造をしています。電極間に電圧を加えると液晶が不透明になることを利用して画面表示を行います。よってこの電極は電気を通しながら可視光に対して透明である必要があります。この「可視光に対して」というのがポイントで、人間に見えない可視光以外の領域では不透明でも構いません。

そこでこれまで見てきた金属、絶縁体の性質より、以下の条件を満たせば透明電極を作れることがわかります。

- ・ 可視光の光子エネルギーよりも大きな (3 eV 程度以上) バンドギャップを持つ透明な絶縁体を出発物質とする。
- ・ そこへ自由キャリア (電子あるいは正孔) を導入する。ただしそのプラズマ振動数を可視光の光子エネルギーよりも低くすること。(赤外領域にとどめること。1.5 eV 未満)

以上の条件を満たす物質として、現在 LCD に用いられているのは ITO (Indium Tin Oxide の略) です。出発物質は In_2O_3 という絶縁体で、約 3.5 eV (330 nm) というバンドギャップを持つ絶縁体です。そこへ SnO_2 を導入すると、原子番号 49 の In に置き換わった原子番号 50 の Sn はドナーの役割を果たすため、過剰な電子が導入されて電気伝導がおきます。ただし入れすぎるとプラズマ振動数が可視光の領域に入ってしまいます。実用化されている ITO ではキャリア濃度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度であり、電気抵抗率は $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 程度です。Au や Cu のような良い金属の抵抗率は $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 程度ですから、それよりはかなり抵抗が大きいです。透明に保つためにキャリア密度を低く抑えなければならないのがその主な理由です。

液晶を電極で挟んだ構造はコンデンサと見なせますから、その時間応答は抵抗 R と容量 C で決まり、より時間応答の早いディスプレイとするためには、透明電極の電気抵抗もなるべく小さい方が望ましいと言えます。しかし可視領域での透明性を保つためにはキャリア数は現状より増やすことは困難です。そこで導入したキャリアの易動度を高くする (散乱時間をなるべく長く、有効質量をなるべく小さくする) ことにより応答速度を上げるための技術開発競争が行われています。またインジウムは希少物質であり日本では輸入に頼っています。(中国が最大の原産国) このためインジウムを使わない代替物質の開発競争も行われています。(ゼミでは図を使って判りやすく説明します)

§ 4 参考文献 (LCD の仕組み)

「図解入門 よくわかる最新ディスプレイ技術の基本と仕組み」西久保靖彦

「液晶の世界」<http://www.sharp.co.jp/products/lcd/tech/index.html>

§ 5. 赤外線を使った光物性（赤外線の何がよいか？）

これまでに物質の光応答を利用することにより、その物質の電子状態がエネルギー分解で調べられるという話をしてきました。光の中でも赤外線は波長が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の電磁波であり、その光子エネルギーは $10 \text{ meV} \sim 1 \text{ eV}$ 程度、振動数は $3 \sim 300 \text{ THz}$ 程度 ($100 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ 程度) です。特に強相関電子系物質においては、この領域の光スペクトルにプラズマ振動や各種のエネルギーギャップなど、フェルミ準位近傍の電子のダイナミクスや励起状態に関する情報が多く含まれます。このような情報は電気抵抗や磁化、比熱など基礎物性（マクロ物性）だけでは求まらないため、物性の起源を考察する上で非常に強力な研究手法となります。また赤外線の振動数領域には多種多様な有機分子の指紋とも言える固有振動数や、固体における格子振動（フォノン）が含まれており、電子状態に加えて原子・分子の振動状態の情報も多く求められます。

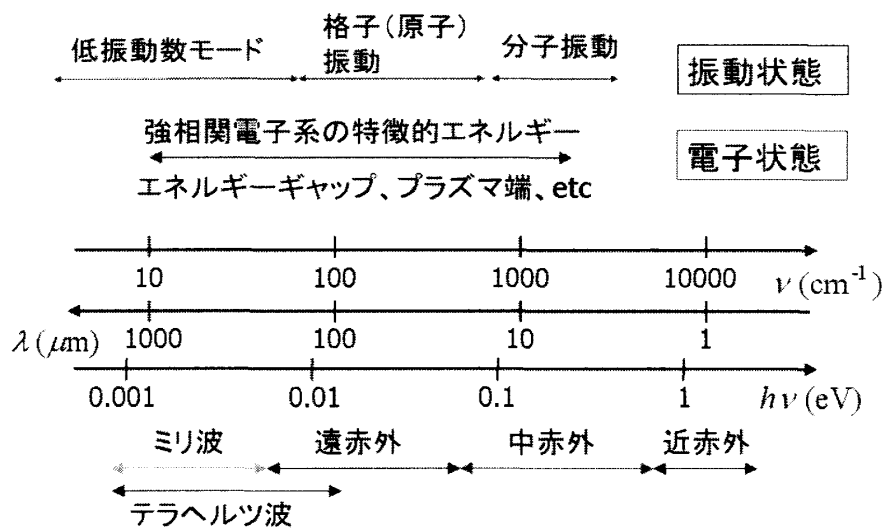


図 1.3：赤外線領域におけるさまざまな測定対象の概念図

これらのうち我々の主な興味である、物質のフェルミ準位近傍の電子状態を調べる道具としての赤外分光について、その概念図を図 1.4 に示します。赤外分光では主に、図のように占有状態から非占有状態への電子遷移を通して電子状態を調べます。やはりフェルミ準位近傍の電子状態が調べられる手法として光電子分光やトンネル分光が知られており、これらの手法は互いに相補的な情報を与えるといえます。赤外分光の利点として分解能が高い、相対的にバルク敏感（プローブ深さが長い）、高圧力での実験が可能である、などが挙げられます。ゼミでは赤外分光の実験装置についても説明します。

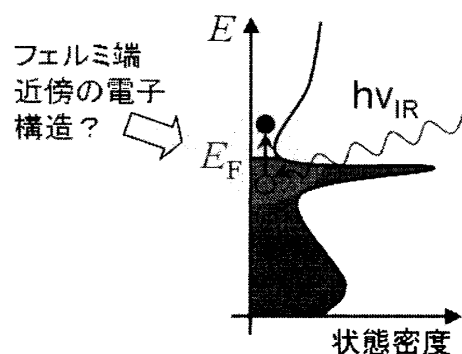


図 1.4：赤外分光によるフェルミ準位近傍の電子状態の研究

§6. 巨大磁気抵抗物質 $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ における電子状態と赤外スペクトル

$\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ はパイロクロア構造というよく知られた結晶構造を持つ物質で、冷却すると 120 K で強磁性体になると同時に電気抵抗が急激に減少します。そして強磁性転移温度（キュリー点）近傍で磁場を加えると電気抵抗が大きく変化する「巨大磁気抵抗効果」を示します。私たちはこの物質の光反射スペクトルを測定して光学伝導度を導き、その電子状態を考察しました。この物質は図 1 5 (c) に示すように室温では絶縁体に典型的な光スペクトルを示し、温度降下や磁場印加で金属状態へなると共にきれいなプラズマ反射が赤外領域に現れます（図では温度変化のみ表示）。スペクトル構造が単純でその変化も非常に判りやすいため、このゼミでも例として紹介します。

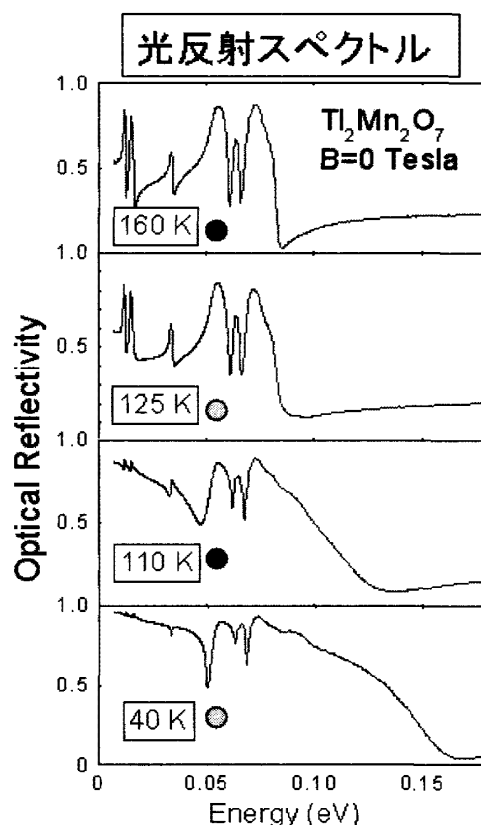


図 1 5 : $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の光反射スペクトルの温度変化。

§6 参考文献

“Charge dynamics in the colossal magnetoresistance pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”,
H. Okamura, T. Koretsune, M. Matsunami, S. Kimura, T. Nanba, H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo,
Phys. Rev. B **64**, 180409(R) (2001).

Carrier-induced magnetic circular dichroism in the magnetoresistive pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ”,
H. Okamura, T. Koretsune, T. Nanba, S. Kimura, H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo
J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 970 (2005).

§ 7. 希土類化合物（重い電子物質）の電子状態と赤外分光

電子間にはたらく強い相互作用（電子相関）のために特異な物性を示す「強相関電子系」物質の例として希土類化合物、すなわち Ce（セリウム）や Yb（イットルビウム）などの希土類元素を含む金属間化合物を考えます。その物性発現の主役は希土類元素の 4f 軌道を占める電子（f 電子）です。4f 軌道は希土類原子の比較的内側に位置しており、室温程度の高温では f 電子は希土類原子に局在しています。しかし 10 K 程度以下の低温では、f 電子は自由な伝導電子との波動関数の混成（c-f 混成とよぶ）を通じて準粒子を形成し、結晶中を遍歴する場合があります。この準粒子の有効質量 m^* は c-f 混成の強さで決まり、本来局在性が強い f 電子の性質を反映して（混成がない時の）伝導電子のそれよりも重くなります。 m^* はフェルミ準位における状態密度に比例するため、その増大は実験的に例えば低温における電子比熱の温度係数 γ の増大として観測できます。すなわち通常の金属では γ が $1 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ 程度であるのに対して、希土類化合物の γ は $10 \sim 1000 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$ という大きな値を示すものがあります。この状態は「重い電子」状態、あるいは「ヘビー・フェルミオン」状態ともよばれています。

以上のような 4f 電子の局在・非局在の二面性は、希土類化合物の諸物性に明確に反映されています。例えば磁化率の温度依存性では、高温で f 電子の持つ局在磁気モーメントによる磁性（キュリー・ワイス常磁性）を示すのに対して、十分低温では温度に依存しない遍歴磁性（パウリ常磁性）を示します。また電気抵抗における f 電子の寄与 ρ_m に着目すると、高温から冷却するにつれて f 電子の局在磁気モーメントによる近藤効果（ $-\log T$ に比例する抵抗の増大）が現れるが、十分低温では c-f 混成によってできた重い準粒子が結晶中にコヒーレントに広がったバンドを形成するため、再び金属的な（冷却により減少する） ρ_m が観測されます。また磁気秩序や超伝導を示す物質も知られています。このように多くの希土類化合物が低温で「重い電子金属」となる一方で、中には 10 meV 程度の小さなエネルギーギャップを形成して半導体（絶縁体）となる希土類化合物も知られており、「近藤半導体（絶縁体）」とよばれています。

ゼミではこれら重い電子物質の特異な電子状態が、どのように赤外領域の光スペクトルに反映されるのか、また赤外スペクトルによって他の実験手法では求まらない度のような情報が得られるのかを紹介します。

<§ 7 参考文献>

「希土類化合物の電子状態を赤外分光で探る」岡村英一
固体物理 **43**, 83 (2008).

「希土類化合物の光学スペクトルに現れる普遍的スケーリング」岡村英一、
日本物理学会誌 **63**, 34 (2008).

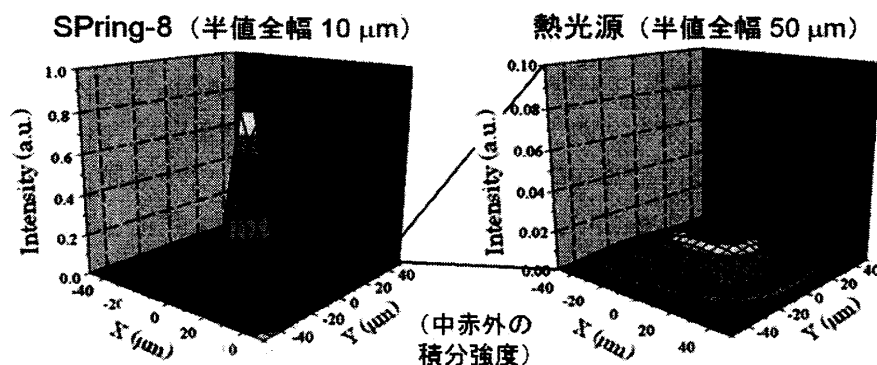
「重い電子とは何か—電子相関の物理」三宅 和正
岩波講座 物理の世界 物質科学入門〈5〉

「重い電子系の物理」上田 和夫, 大貫 惇睦
裳華房・物理学選書

§ 8. シンクロトロン放射光を用いた高圧赤外分光

＜シンクロトロン放射光（SR）とは？＞ 光速近くまで加速された電子線の軌道を磁場で曲げた際に生じる光であり、X 線から赤外線まで広い波長範囲にわたる白色光です。SR の最大の利点はその高輝度性、つまり光源の実質的サイズが小さく指向性も高いため、試料上の微小な領域に大きな光強度を集中できる点にあります。日本は世界的に見ても SR 大国であり、私が主に研究を行っている大型放射光施設 SPring-8（播磨科学公園都市）に加えて、極端紫外光実験施設 UVSOR（愛知県岡崎市・分子科学研究所）、Photon Factory（つくば KEK）、さらに立命館大学、広島大学、佐賀大学にも放射光施設が稼働しています。

SR の花形は X 線の領域ですが、ずっと波長が長い赤外線の領域においても、SR の高輝度性は従来の赤外光源、つまり高温物体からの黒体放射を利用する「熱光源」に比べて大きな魅力となります。図は SPring-8 の赤外専用ビームライン BL43IR において、試料位置における赤外 SR と熱光源の光強度の 2 次元分布を測定したものです（左右の図で縦軸スケールが違うことに注意）。SPring-8 の赤外放射光は熱光源に比べて単位面積当たり 100 倍以上強い（高輝度である）ことがわかります。私たちはこのような SPring-8 の高輝度赤外 SR を活かした研究として、40 万気圧に及ぶ高圧力下での赤外分光を推進しています。



＜なぜ高圧か？＞ 圧力の印加は結晶格子を縮めることにより、原子間隔やイオン半径に敏感に依存する物質パラメーター、例えば電子の混成やバンド幅などを効率よく制御することができます。特に強相関物質では電子相関（電子の相互作用）がバンド幅や電子混成エネルギーと比べて無視できないため、圧力の印加がこれらパラメーター間の微妙なバランスを崩して劇的な物性変化を誘起する場合があります。例えば圧力を加えることによって金属・絶縁体転移や重い電子状態が誘発されたり、あるいは常温では超伝導体にならない物質が高圧下で超伝導になったりする例もあります。例えば最近発見された SrFe_2As_2 という物質は 4 万気圧の圧力下で、34 K というかなり高い温度で超伝導になることが見いだされて興味を集めています。このような高圧で誘起される異常物性の起源となる電子状態に当然興味もたれます。私たちは SPring-8 の高輝度赤外放射光とダイヤモンド・アンビル・セル（DAC）という圧力発生装置を用いて、高圧での赤外分光を推進しています。ゼミではその内容について紹介します。