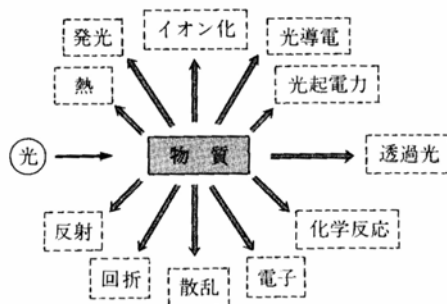


- ③ 光と物質の相互作用： 微視的な観点から
 ϵ や n はマクロな量で、原子・分子という物質のミクロな構造と直接には関係づけられない。
 そこで、ミクロな観点から光の伝搬に関する物質の効果を考えてみる。

◎ 光と物質との相互作用 I： 総論



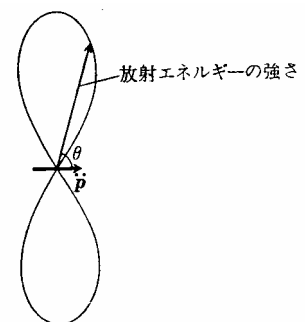
物質に光を照射して生ずる物理・化学現象は全て計測に利用できる。

○ 光の散乱・屈折・反射・伝搬

- ・ 散乱 (scattering)
 角周波数 ω で強制振動させられた双極子が、角周波数 ω の光 (二次波) を四方八方に放出
 観測される散乱光は、個々の双極子からの散乱された二次波の重ね合わせ
- ・ 屈折・反射
 等価な電気双極子が一様に分布すると、二次波の合成波は特定の方向のみに強度を持つ
 逆に、この方向から外れると、互いに干渉して消える
 境界面では、この結果が、屈折・反射として現れる。散乱の特殊な場合である
- ・ 伝搬
 同様に、光は直進するかのごとく振る舞う (参考図書15)

○ 電気双極子と分極

- ・ 電気双極子 (electric dipole)
 $+q$ と $-q$ の電荷が、距離 l だけ離れて存在する場合
 → 全体としては中性 (電荷は零)
 双極子能率 (dipole moment) $\mu = ql$
 cf. 双極子能率は負から正への方向を持つベクトル
 → 原子・分子は電気双極子と見なせる
 cf. 永久双極子 (permanent dipole) と誘起双極子 (induced dipole)
- ・ 電場中の電気双極子
 電場の中に置かれた電荷は、力を受けて運動する
 → 双極子も力を受けて運動する
- ・ 電気双極子の運動による電磁波の発生 (右図参照)
 Maxwell方程式の予言どおり、電荷が運動すれば電磁波が放射される
- ・ 分極 \mathbf{P}
 単位体積あたりの双極子モーメントとして定義される。



○ 光の分散と吸収

※ 以下、古典論である。しかし、電子の運動方程式を理解しておくで大いに便利。

- ・ 入射光による電気双極子 (誘起双極子) の運動
 原子に $E = E_0 e^{i\omega t}$ の振動電場が加わったとき、電子の質量 m 電荷 $-e$ として、1つの電子の重心の運動方程式は変位 X について、

$$m \frac{d^2 X}{dt^2} + aX = -eE = -eE_0 e^{i\omega t}$$

外力が零の時、 $a = m\omega_0^2$ として $X \propto \exp(i\omega_0 t)$ が運動方程式を満たすので、 ω_0 は原子の固

有振動の角周波数を表す. $X = X_0 e^{i\omega t}$ として代入して解くと、 $X = -\frac{(e/m)}{\omega_0^2 - \omega^2} E$

一個の電気双極子モーメントが $-eX$ なので、単位体積中に N 個あるときを考えて、分極は $P = N(-eX) = \frac{N(e^2/m)}{\omega_0^2 - \omega^2} E$ となり、したがって誘電率は、 $\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{E} = \epsilon_0 + \frac{N(e^2/m)}{\omega_0^2 - \omega^2}$

→ $\omega < \omega_0$ の時、 ω とともに屈折率 $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$ は増加。分散 (dispersion) と呼ぶ

- 入射光による電気双極子の運動 (減衰のある時)

$$m \left(\frac{d^2 X}{dt^2} + \Gamma \frac{dX}{dt} + \omega_0^2 X \right) = -eE = -eE_0 e^{i\omega t} \quad \text{から} \quad P = \frac{N(e^2/m)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} E.$$

誘電率は複素数になり、実部が分散 (dispersion)、虚部が光吸収 (absorption) を表す

- 一般的に・・・

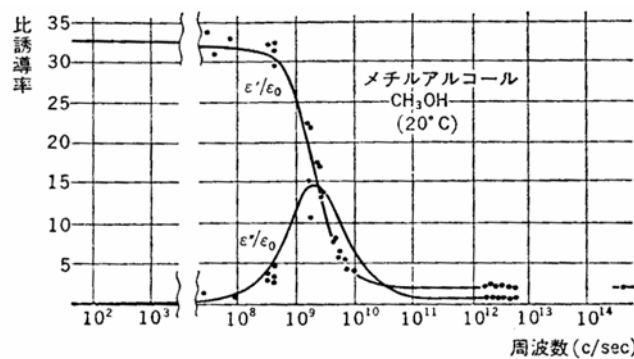
固有振動数 ω_0 を持つ系を外部から振動数 ω で揺らすと、同様の運動が生じる。

対象は、振り子でも、バネでも、振り子とバネの連結系でも、原子内の電子でも、分子内に広がった電子雲でも、量子井戸に閉じこめられた素粒子でも、何もかも考え方は全て同じ

○ 複素誘電率・複素屈折率

- 複素誘電率 $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$

例として、メタノールの誘電率の周波数特性を示す



振動電場内に置かれた永久双極子の運動を考え、実部：摩擦による運動の遅れ、虚部：摩擦によるエネルギー損失と理解すれば良い。

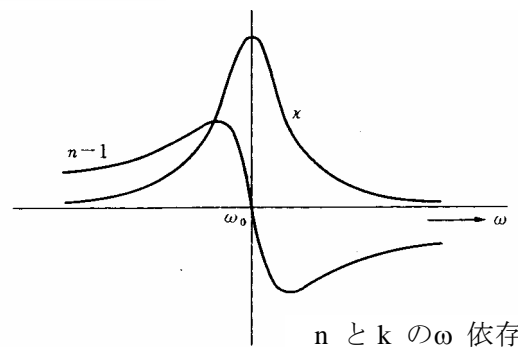
- 複素屈折率 $\hat{n} = n + ik$

cf. $\hat{n}^2 = \hat{\epsilon} / \epsilon_0$

$$n = 1 + \frac{Ne^2}{2m\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}$$

$$k = \frac{Ne^2}{2m\epsilon_0} \frac{\omega\Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}$$

(Lorentz 型 の吸収スペクトル を与える)



n と k の ω 依存

○ 術語

- 正常分散 (normal dispersion)
 - ω とともに n 増加
- 異常分散 (anomalous dispersion)
 - ω とともに n 減少

○ Kramers-Kronig 解析

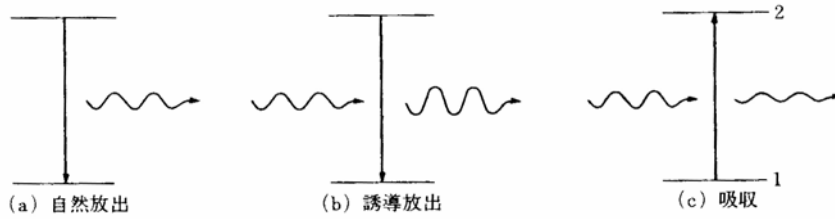
因果律 (the law of causality) の要請より複素誘電率の実部と虚部は独立ではない (勝手な値を取れるわけではない) . 複素屈折率なども同様で、例えば、

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

この関係を利用すれば、吸収スペクトルから分散 (屈折率) 分散スペクトルを、反射スペクトルから吸収スペクトルを、などが計算できる. 特に、固体の赤外スペクトルや金属・半導体・誘電体薄膜の可視・紫外スペクトルの領域で利用される

◎ 光と物質との相互作用 II : スペクトルの説明

○ 光の誘導放出 (stimulated emission) と自然放出 (spontaneous emission)



Einstein 係数 : 2 準位原子 (上準位 2, 下準位 1) の準位間の光学遷移

自然放出	2 にある原子が光子を放出	確率 A_{21}
誘導吸収	1 にある原子がエネルギー密度 W の光子場中で $1 \rightarrow 2$ へ遷移	確率 $B_{12}W$
誘導放出	2 にある原子がエネルギー密度 W の光子場中で $2 \rightarrow 1$ へ遷移	確率 $B_{21}W$

$$B_{21} = B_{12} g_2 / g_1, \quad A_{21} = (\hbar \omega^3 / \pi^2 c^3) B_{21} \quad (g_1, g_2 \text{ は状態 } 1, 2 \text{ の縮重度}).$$

Laser = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

○ 吸光度 A (Absorbance, Absorptance)

• Lambert-Beer の法則 (Bouguer-Beer の法則)

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = -\log_{10}(T) = \epsilon CL$$

ϵ , モル吸光係数 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)、 C , 濃度 (mol/dm^3)、 L , 光路長 (cm)

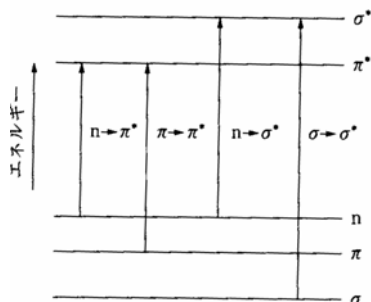
• 注意事項

- 1) 分野によっては、 $\alpha L = \log_e(I_0 / I) \Leftrightarrow I = I_0 e^{-\alpha L}$ を使う (α , absorption coefficient 吸収係数).
- 2) $D = \log_e(I_0 / I)$ を光学密度(optical density)という。
 D を Absorbance 呼ぶこともあり、用語は必ずしも統一されておらず混乱がある。
- 3) 複素屈折率 $\hat{n} = n + ik$ とすると、 $\alpha = \epsilon C = 4\pi k / \lambda$.
- 4) 原子・分子の光吸収断面積 σ (cm^2)

$$\sigma = (10^3 \ln 10) \epsilon / N_A \quad (N_A, \text{Avogadro's number}).$$

分子の紫外可視光吸収では、強い吸収で $10^{-17} \sim 10^{-16} (\text{cm}^2)$ 程度.

○ 分子の軌道エネルギーと光吸収



σ, π : 結合性軌道
 σ^*, π^* : 反結合性軌道
 n : 非結合性軌道

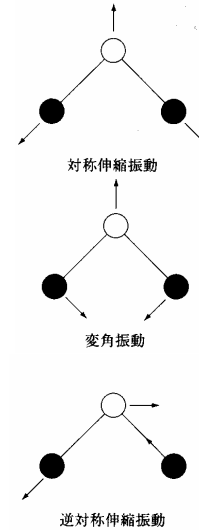
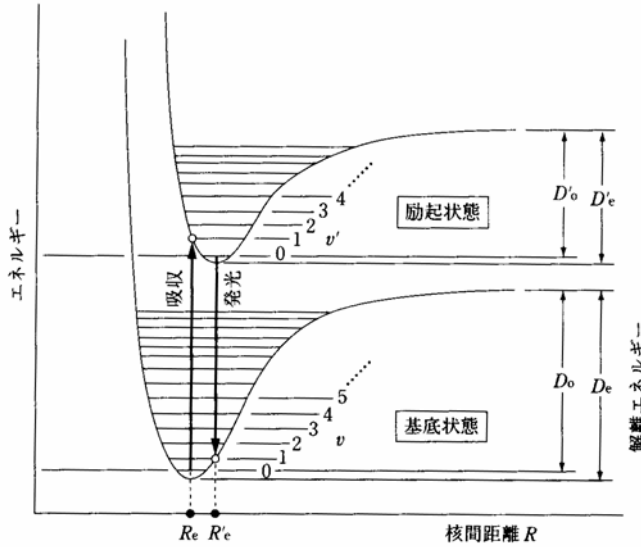
• 遷移則

許容: $n \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*, \sigma \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*$

禁制: $\sigma \rightarrow \pi^*$ (偶奇性による禁制. g-g)

$\sigma \rightarrow \pi$ (対称性による禁制. 対称と逆対称)

○ 分子のポテンシャル曲線と振動回転準位



- フランク-コンドン (Frank-Condon) 原理
電子状態の遷移は一瞬で、原子核が動かない短時間に終わる。
遷移の後で原子核間は平衡の位置に動く。
- 遷移は、基底状態の振動量子数 v 、励起状態の振動量子数 v' として
吸収: $v=0 \Rightarrow v' = 0, 1, 2, 3, \dots$
蛍光: $v'=0 \Rightarrow v = 0, 1, 2, 3, \dots$
- 基底状態と励起状態とで平衡核間距離が異なることに注意。

○ 吸収スペクトルの形と幅 (Width and shape of an absorption band)

◇ 均一幅 (Homogeneous width) : どの原子分子に関しても同じように生じる

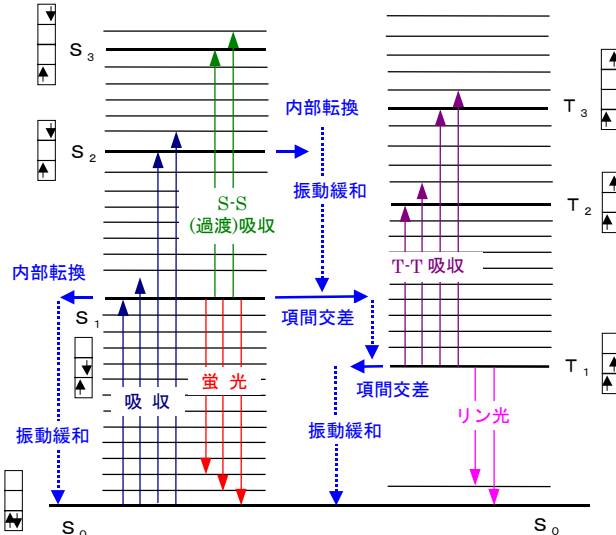
自然幅、衝突幅 (圧力幅)、飽和幅. $[\text{Lorentz 型 } I(\omega) = \frac{a_0 / 2\pi\tau}{(\omega - \omega_0)^2 + 1/\tau^2}]$

◇ 不均一広がり (Inhomogeneous broadening)

内部状態が同じでも異なる運動状態や環境下にある原子分子は異なる電磁波に共鳴する。ゆえに系全体の応答は見かけ上広がる。

Doppler 幅 $[\text{Gauss 型 } I(\omega) = I_0 \exp\left(-\frac{\ln 2(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega_D^2}\right)]$

◎ 分子のエネルギー状態と光励起・緩和過程



横線は、
太線：電子的能量 (軌道エネルギー)
細線：振動エネルギー。

◎ [補足] 光と物質との相互作用Ⅲ： 時間応答と周波数応答、振動子強度

○ 経験則（現象論）：その2：誘電率の意味

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu \mathbf{H}$$

一つの物質を持ってきてあらゆる波長の吸収スペクトルを考えてみる。

・時間応答
$$\mathbf{D}(t) = \epsilon_0 \mathbf{E}(t) + \int_0^\infty g(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) d\tau$$

Fourier変換
$$\rightarrow \mathbf{D}(\omega) = \left[\epsilon_0 + \int_0^\infty g(\tau) e^{j\omega\tau} d\tau \right] \mathbf{E}(\omega) = \epsilon \mathbf{E}(\omega)$$

$g(\tau)$, after effect function [物質内の荷電粒子の運動で決まる]

\rightarrow 誘電率は、荷電粒子の運動のFourier変換と関係

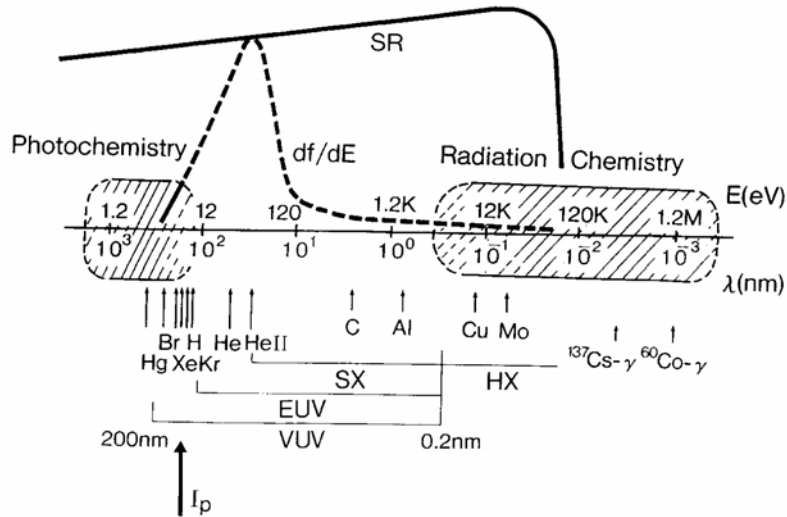
○ 振動子強度 (Oscillator strength) f

双極子の運動方程式
$$m \left(\frac{d^2 X}{dt^2} + \Gamma \frac{dX}{dt} + \omega_0^2 X \right) = -\sqrt{f} e E$$

$$\rightarrow n = 1 + \frac{f N e^2}{2 m \epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}$$

$$k = \frac{f N e^2}{2 m \epsilon_0} \frac{\omega \Gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2}$$

・振動子強度密度 df/dE



・ 総和則 (sum rule)

例1)
$$\sum_i f_i(E_i) + \int_I^\infty (df/dE) dE = Z$$

- f_i 離散スペクトルの振動子強度
- df/dE 連続スペクトルの振動子強度密度
- Z 分子 (物質) 中の総電子数

例2)
$$\int_0^\infty [n(\omega) - 1] d\omega = 0$$

物理的には“分極を起こす物は必ずmassを持っている”ことを意味している