

研究トピックス



負の誘電率の電子的起源

Electronic Origin of Negative Dielectric Permittivity

科学技術振興機構 佐藤勝昭

〒102-8666 東京都千代田区四番町 3-1

e-mail: katsuaki.sato@nifty.com

1. はじめに

金属の複素誘電率のスペクトルは自由電子の光電界による強制運動がもたらす Drude の法則に従い、実数部は低エネルギー側で負の値を示す。これが、金属の高い反射率をもたらす。

銅・金・銀など貴金属固有の色は Drude 則による負の誘電率だけでは説明できず、それぞれの金属特有のバンド間遷移にもとづく誘電率が重畳したことによる誘電率の実数部が 0 を横切るエネルギーが可視～近紫外に現れることで説明される。

この小文では、金属の誘電率の周波数分散を電子分極の電子論で扱う。

2. 電子分極の電子論¹

光の電界 E が印加されたとき電束密度 D は次式で表される。ここに P は電子分極である。

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1)$$

光の電界によって自由電子の集団運動が誘起されると、それによって振動する電子分極 P が生じる。このような自由電子の運動は、古典的な運動方程式によって説明できる。

電子の位置を u 、有効質量を m 、散乱の緩和時間を τ とすると、自由電子に対する運動方程式は、

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m}{\tau} \frac{du}{dt} = qE \quad (2)$$

によって与えられる。ここで、 E 、 u として $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ および $u = u_0 \exp(-i\omega t)$ を代入すると

$$\left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau}\right)u_0 \exp(-i\omega t) = qE_0 \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

これより変位 u は E の関数として次のように表される。

$$u_0 = qE_0 / \left(-m\omega^2 - \frac{im\omega}{\tau}\right) = -\frac{q}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \quad (4)$$

自由電子による分極は、電子密度を N として、

$$P = -Nqu \quad (5)$$

で与えられる。 $P = P_0 \exp(-i\omega t)$ とすれば、

$$P_0 = Nqu_0 = -\frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \quad (6)$$

これを式(1)に代入して

$$\begin{aligned} D_0 &= \epsilon_0 E_0 + P_0 \\ &= \epsilon_0 E_0 - \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} E_0 \equiv \epsilon_r \epsilon_0 E_0 \quad (7) \end{aligned}$$

となるので、これより、複素誘電率 ϵ_r が次式の Drude の式で得られる。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i/\tau)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (8)$$

ここに ω_p はプラズマ角振動数で

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0} \quad (9)$$

で与えられる。

● 自由電子の散乱のない場合

もし、運動方程式(2)において、散乱がない、すなわち、緩和時間 $\tau \rightarrow \infty$ とすると、式(8)は実数部のみとなり

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (10)$$

で表される。これをグラフに表したものが図1である。図より、比誘電率は、 $\omega = \omega_p$ で0を横切り、 $\omega < \omega_p$ では負の値をとり $\omega \rightarrow 0$ において発散する。

電磁気学によれば、空気から複素屈折率を $N = n + i\kappa$ の媒体に垂直入射したときの反射率 R は、

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 \quad (11)$$

と表される。ここに空気の屈折率を1とした。

Maxwell の方程式

$$\nabla \times \nabla \times E - \frac{1}{c^2} \epsilon_r \mu_r \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = 0$$

において

$$E = E_0 e^{-i\omega t + i\frac{\omega N z}{c}}$$

型の電界を代入することによって、複素屈折率の固有値として $N^2 = \epsilon_r \mu_r$ 、従って $N = \sqrt{\epsilon_r} \sqrt{\mu_r}$ を得る。光の周波数においては、 $\mu_r = 1$ としてよいので、 $N = n + i\kappa = \sqrt{\epsilon_r}$ と表すことができる。なお、強磁性体においては、強磁性共鳴の周波数以下の周波数では μ は1とはならないことに注意が必要である。

これを用いれば、式(11)は、

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_r} - 1}{\sqrt{\epsilon_r} + 1} \right|^2 \quad (12)$$

と表すことができる。ダンピング項がないとき比誘電率は $\omega < \omega_p$ において負の実数となるので、 $\epsilon_r = -a$ (a は正の実数) とすると、

$$R = \left| \frac{\sqrt{-a} - 1}{\sqrt{-a} + 1} \right|^2 = \left| \frac{i\sqrt{a} - 1}{i\sqrt{a} + 1} \right|^2 = \frac{a+1}{a+1} = 1 \quad (13)$$

となり、100%反射することがわかる。

この物理的意味を考えると、負の実数の誘電率の媒質に電磁波がはいるとすると、自由電子が瞬時に動いて電磁波の電界を打ち消すような電子分極が生じ、媒質内に電磁波を入れない、つまり電磁波を遮蔽するのである。

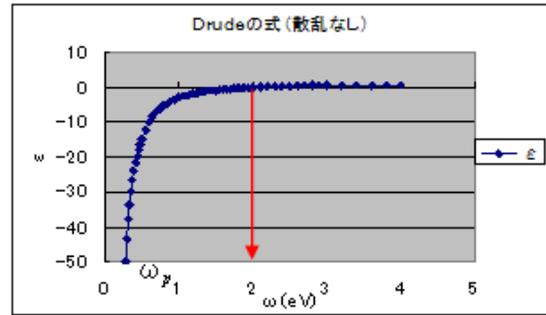


図1 電子散乱がないときのドルーデの式 $\hbar\omega_p = 2\text{eV}$ として計算

電磁波が物体に入れないければ100%反射する。

このことを別の観点から見てみよう。誘電率が負の大きな値をもつとは $n \ll \kappa$ 、すなわち媒体の吸収が非常に強いことを意味する。強い吸収は微視的には、電気双極子遷移の遷移確率が非常に強いことを意味する。遷移確率が大きいと、吸収によって生じた電子双極子がアンテナとなって直ちに電磁波を放出して緩和する。これが高い反射率の原因といえる。

$\omega > \omega_p$ になると、自由電子の動きは電磁波について行けなくなって、遮蔽は弱くなり、それとともに反射率は小さくなる。

図2は、図1の誘電率を式(12)に代入して得られた反射率のスペクトルである。 $\omega < \omega_p$ では $R=1$ であるが $\omega > \omega_p$ において、 R は ω とともに急速に低下することがわかる。

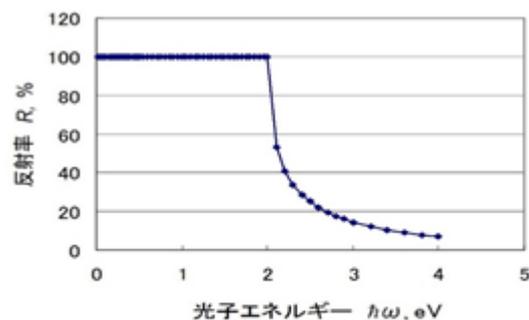


図2 散乱がないときの自由電子による反射スペクトル $\hbar\omega_p = 2\text{eV}$ として計算

● 自由電子の散乱がある場合

実際の金属では自由電子は散乱を受けるので緩和時間は有限の値をとる。その結果、比誘電率には虚数部が現れる。誘電率の虚数部というのは、電磁波の電界 E の変化に電子分極（従って電束密度 D ）の変化がついていけないことを意味する。電束密度が電界と同相であれば、電力の消費はない（これはコンデンサーを充放電する電流が無効電力となるのと同じである）が、電界の変化について行けないと、電力の消費がおきる。言い換えれば光吸収がおきる。

式(8)を実数部と虚数部に分けて示すと、

$$\begin{aligned} \epsilon'_r &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \\ \epsilon''_r &= \frac{\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + 1/\tau^2)} \end{aligned} \quad (14)$$

図 3 には、有限の散乱の緩和時間を仮定して描いた式(14)の比誘電率の実数部 ϵ'_r 虚数部 ϵ''_r のスペクトルを掲げる。ここでは、散乱の緩和時間が周波数に依存しないものとし、 $\hbar/\tau = 3\text{eV}$ ($\tau \sim 1.4 \times 10^{-15}\text{s}$) を仮定した描いたものである。誘電率の実数部(ϵ'_r)は、図 1 の場合と同様に低エネルギー側で負の値をとり、プラズマ周波数付近で 0 を横切るのに対し、虚数部(ϵ''_r)は、周波数の増大とともに単調に減少して 0 に近づく。なお、比誘電率の実数部がゼロを横切る角振動数は、 ω_p からずれて

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 - 1/\tau^2} \quad (15)$$

にシフトする。

この誘電率を式(12)に代入して計算した反射スペクトルを図 4 に示す。 $\omega < \omega_p$ の反射率は 100%よりかなり低くなっている。また、 $\omega = 0$ 付近の低周波の反射率は ω の増大とともに急落し、そのあとなだらかになることが見られる。

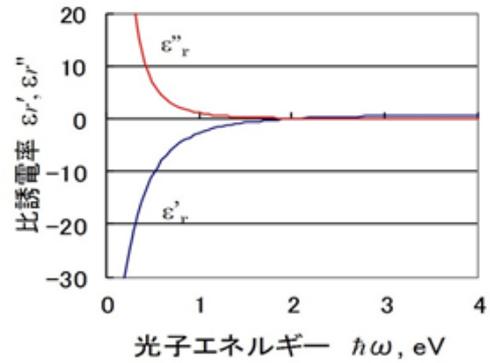


図 3 電子散乱があるときの Drude の式 $\hbar\omega_p = 2\text{eV}$, $\hbar/\tau = 3\text{eV}$ として計算

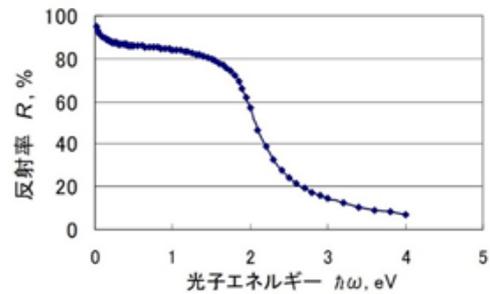


図 4 電子散乱があるときの反射スペクトル $\hbar\omega_p = 2\text{eV}$, $\hbar/\tau = 3\text{eV}$ として計算

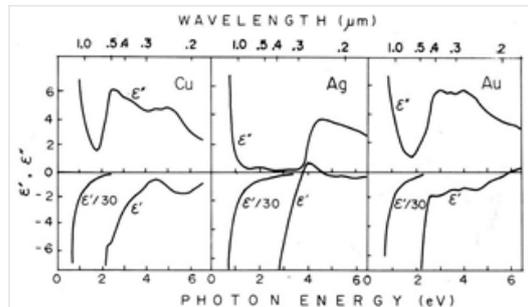
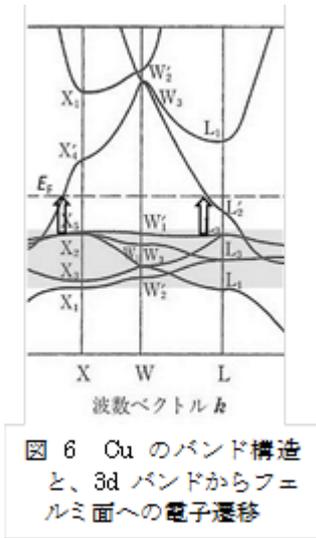


図 5 Cu, Ag, Au の比誘電率スペクトル

3. バンド間遷移

実際の Au, Ag, Cu の比誘電率のスペクトルを図 5 に示す²⁾。このスペクトルは図 4 ほど単純ではなく、比誘電率の虚数部(ϵ''_r)は一度極小値をとった後、高エネルギー領域で再び増大している。実数部 ϵ'_r のスペクトルは低いエネルギーで負の大きな値を取ることは、図 4 と共通であるが、 ϵ''_r の急増する付近で変曲点となり複雑な形状を示す。Ag では 3.8eV 付近で 0 を横切る。

Drude モデルは、低エネルギー領域（赤外線）をよく説明できるが、可視光領域のスペクトルは説明できない。この ϵ''_r の増大はバンド間遷移が始まることを表している。金属において電子はエネルギー帯（バンド）を作っていて Fermi 準位 E_F 以下のバンドは占有され、 E_F 以上のバンドは空いている。



バンド間遷移とは、光のエネルギーを吸収して、占有された電子状態から、満ちていない電子状態に電子励起が起きることである。Cu を例にとると、図 6 のバンド構造³に示すように E_F

の下 2eV 付近にある 3d 軌道からなる満ちたバンドから、4s4p 軌道からなるバンドの $E > E_F$ の空いた状態へのバンド間遷移（矢印）が ϵ''_r の増大の始まりに対応する。

バンド間遷移の比誘電率のスペクトルを正確に表すには、量子力学の知識が必要であるが、ここでは古典論の描像で近似する。バンド間遷移の寄与を古典的に扱うために、バネによって原子核に束縛されている電子のモデル（Lorentz の束縛電子モデル）を考える。

バンド間遷移の比誘電率のスペクトルを正確に表すには、量子力学の知識が必要であるが、ここでは古典論の描像で近似する。バンド間遷移の寄与を古典的に扱うために、バネによって原子核に束縛されている電子のモデル（Lorentz の束縛電子モデル）を考える。

運動方程式は、電子の位置を u 、有効質量を m 、緩和時間 τ_0 とすると、

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{m}{\tau_0} \frac{du}{dt} + m \omega_0 \omega^2 = qE \quad (16)$$

で与えられる。

ここに、左辺第 3 項は、バネの復元力をあらわす。 ω_0 は電界が加わらなかったときのバネの固有振動数を表しているがこれがバンド間遷移のエネルギーに対応している。

ここでも、 E, u に $e^{-i\omega t}$ の時間変化を仮定し、この式を解いて束縛電子の変位 u を求め、束縛電子の密度 N_b を考慮して電気分極 $P = N_b q u$ 、さらに比誘電率を求めると、

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_b^2}{\omega^2 + i\omega/\tau_0 - \omega_0^2} \quad (17)$$

が得られる。ここに $\omega_b^2 = N_b q^2 / m \epsilon_0$ である。

この式の実数部と虚数部は、それぞれ

$$\epsilon'_r = 1 - \frac{\omega_b^2 (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 / \tau_0^2} \quad (18)$$

$$\epsilon''_r = \frac{\omega_b^2 \omega / \tau_0}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 / \tau_0^2}$$

と Lorentz の分散式で表される。

これを図示したのが図 7 ($\hbar \omega_0 = 1.5 \text{ eV}$ 、 $\hbar/\tau_0 = 0.1 \text{ eV}$ として作図) である。虚数部 ϵ''_r には、共鳴型のピークが、実数部 ϵ'_r には分散型のスペクトルが得られる。実際のバンド間遷移ではギャップを超えると急に虚数部 ϵ''_r が 0 立ち上がるので、図 7 はあくまで古典モデルによる近似と考えて欲しい。

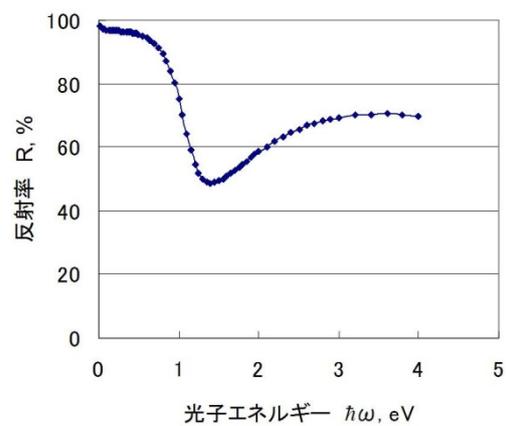


図 7 束縛電子系による複素比誘電率のスペクトル

図 8 は、式(14)と式(18)の両方を考慮した場合の複素比誘電率スペクトル ($\hbar\omega_p=2\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau=0.3\text{eV}$ 、 $\hbar\omega=1.5\text{eV}$ 、 $\hbar/\tau_0=0.1\text{eV}$ として作図) である。比誘電率の実数部 ϵ_r' の立ち上がり方は図 3 に比べて急峻となり、 ϵ_r' が 0 となる光子エネルギーは、 $\hbar\omega_p$ より低い $\hbar\omega$ の付近に現れる。このように、自由電子による Drude 項に加え、バンド間遷移に対応する Lorentz 項を入れることによって図 5 の貴金属のスペクトルを近似できる。

図 9 は、図 8 の比誘電率を式(12)に代入して求めた反射スペクトルである。バンド間遷移の付近で反射率の急落が見られ、これが貴金属の色を決めていることがわかる。

実際の場合、もっと多くのバンド間電子遷移が存在し、比誘電率スペクトルの重なりに寄与するので、式(14)において第 1 項の 1 の代わりに、誘電率の実数部の重なりによる ϵ_∞ を用いることが、よく行われる。この場合に $\epsilon_r' = 0$ となる ω を ω_p' とすると、

$$\omega_p' = (\omega_p^2 / \epsilon_\infty - 1 / \tau^2)^{1/2} \quad (19)$$

で表される。これを遮蔽されたプラズマ周波数と呼ぶ。Ag の場合、バンド間遷移を考えないと $\hbar\omega_p=9.2\text{eV}$ であるが、バンド間遷移による誘電率を考慮した遮蔽されたプラズマ周波数は $\hbar\omega_p'=3.84\text{eV}$ となる。

4. プラズモン⁴

自由電子の運動方程式(2)には、復元力の項がないので、固有振動数は存在しない。にもかかわらず、固有エネルギーをもつ素励起であるプラズモンとして扱えるのはなぜだろうか。

ここで、電磁気学に立ち帰って考えてみよう。電荷がなく等方的で一様な媒質中では、

$$\text{div } \mathbf{D} = 0 \quad (20)$$

が成立する。電束密度の時間・空間変化を $\mathbf{D}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon(\omega) \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$

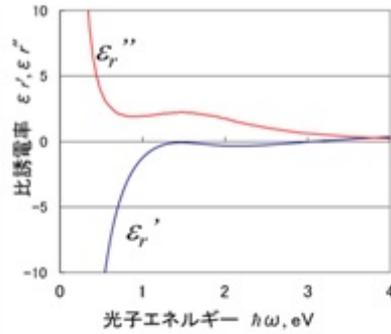


図 8 自由電子と束縛電子を考慮した比誘電率スペクトル

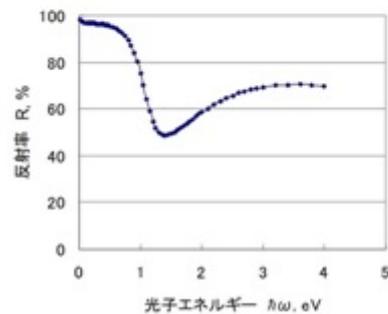


図 9 自由電子と束縛電子を考慮した反射スペクトル

とすると式(24)は

$$i\epsilon(\omega) \mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (21)$$

と書けるが、これが成立するのは、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ ($\mathbf{k} \perp \mathbf{E}$ すなわち横波) か、 $\epsilon(\omega) = 0$ の場合である。 $\epsilon(\omega_L) = 0$ が成立する振動数 ω_L においては、電界の縦モードの振動が存在する。このモードは物質の分極と、その反電界が結合したモードであると考えられる。

縦モードの電界による自由電子の振動は縦方向の電荷密度の粗密をもたらす反電界が誘起される。縦方向の反電界係数は 1 なので、反電界は $-P/\epsilon_0$ となり、 $P = Nqu$ を考慮すると、反電界を考慮した運動方程式は、電子散乱を無視すると

$$m \frac{d^2 u}{dt^2} + \frac{Nq}{\epsilon_0} u = qE \quad (22)$$

となり、第 2 項として復元力の項が付け加わる。これより、

$$(-m^* \omega^2 + Nq/\epsilon_0) u_0 = qE_0 \quad (23)$$

が得られる。 $E_0=0$ としたとき、 $\omega=(Nq/m^*\epsilon_0)^{1/2}\equiv\omega_p$ ならば 0 でない解をもつ。つまり反電界が復元力として働き、プラズマ周波数を固有振動数とする自由振動が存在するのである。この周波数 $\omega=\omega_p$ においては、 $\epsilon(\omega_p)=0$ が成立するので縦波のプラズマ自由振動が存在し、そのエネルギーは量子化されており、プラズモンという素励起として扱われる。実際には、束縛電子系(バンド間遷移)による分極が反電界を部分的に遮蔽しているので、プラズモンの周波数としては式(19)で表される遮蔽されたプラズマ周波数を使わなければならない。

プラズモンの周波数は、どのようにして、観測することができるだろうか。プラズモンは、縦波なので横波である光と直接相互作用しないが、電子線とは、電子エネルギー損失スペクトル(EELS)にはピークが現れる。金属表面においては、光(電磁波)が表面電荷振動と結合して表面プラズモン・ポラリトンという形で観測される。

5. 表皮効果とスキンドープス

高周波の電磁波は導体の奥深く侵入できないが、これを表皮効果という。電磁波が侵入できる深さをスキンドープスという。ここでは、これを光学の手法で導こう。

導体の光学定数として屈折率を n 、消光係数を κ で表すと、導体内部における波動関数は

$$E=E_0 \exp(-i\omega t) \exp(i\omega n z/c) \exp(-\omega \kappa z/c) \quad (24)$$

と表される。

光学定数 n, κ と誘電率の実数部 ϵ' 、虚数部 ϵ'' の間には

$$\epsilon'_r = n^2 - \kappa^2 \quad (25)$$

$$\epsilon''_r = 2n\kappa \quad (26)$$

の関係が成立する。

導体内で電束(の実数部)が 0 とすると、 $\epsilon'=0$

となるので、式(25)より、 $n=\kappa$ となる。すると式(26)は

$$\epsilon''_r = 2\kappa^2 \quad (27)$$

と書ける。逆に解いて、

$$\kappa = (\epsilon''_r/2)^{1/2} \quad (28)$$

導電率の実数部 σ' と比誘電率の虚数部 ϵ''_r との間には $\epsilon''_r = \sigma'/\omega\epsilon_0$ の関係があるので 式(28)は

$$\kappa = (\sigma'/2\omega\epsilon_0)^{1/2} \quad (29)$$

ここで、 $\mu_0\epsilon_0=1/c^2$

$$n = \kappa = (1/c)(\sigma'\mu_0/2\omega)^{1/2} \quad (30)$$

このようにして求められた屈折率 n と消光係数 κ を式(28)に代入すると

$$E = E_0 \exp(-i\omega t) \exp\{i(\sigma\omega\mu_0/2)^{1/2} z\} \exp\{-(\sigma'\omega\mu_0/2)^{1/2} z\} \quad (31)$$

となり、 $n=\kappa$ の条件の下で電磁波の電界が $1/e$ に減衰する距離(skin depth)は

$$\delta = (2/\sigma'\omega\mu_0)^{1/2} \quad (32)$$

の式で与えられる。実際の金属では $n \ll \kappa$ であるから、式(32)は浸入深さの目安と考えられる。

6. あとがき

以上、負の誘電率が、自由電子の集団運動により生じること、実際の金属では、バンド間遷移によって誘電率がゼロを横切るエネルギーが変化することについて、古典電子論に基づく電子分極の Drude-Lorentz のモデルによって説明した。

参考文献

- 1 山田興治・佐宗哲郎・澤木宣彦・佐藤勝昭・伊藤彰義・八木俊郎：「機能材料のための量子力学」(講談社サイエンティフィック、1995) p.158.
- 2 Landolt-Börnstein New Ser. III-15b (Springer, 1985) Chap. 4, p. 210.
- 3 I. Mertig, E. Mrosan, U. Fleck, H. Worn: J. Phys. F10 (1980) 417.
- 4 佐藤勝昭：プラズモンの基礎, 学振 147 委員会第 118 回研究会「プラズモンが拓く機能と応用」(主婦会館 2012.12.7)テキスト