

第1節 光の反射メカニズム

はじめに

この節では、光（電磁波）が2つの異なる媒体の間を通り抜けるときどのような現象が起きるかを考察する。この節では、理想的な界面における鏡面反射のみを扱い、電磁波の伝搬の境界問題として扱う。よく知られているように、誘電率の異なる2つの媒体の界面では反射が起きるとともに、光が界面に斜めに入射すると屈折が起きる。一般に反射の際には光の位相の変化も起きる。反射率や位相の変化は媒体の屈折率と消光係数を使って記述できる。光が斜めに入射するとき、偏光の向きが入射面に垂直か、面内にあるかで反射率や反射の際の位相の飛びが異なる。この性質を使って物質の屈折率や消光係数さらには薄膜の厚さなどを精密に求めることができる。この技術はエリプソメトリと呼ばれている。

反射の現象をミクロな立場で見ると、光の電界による自由電子の分極、及び、光学遷移による電子の分極が関係する。この節の後半では、主として金属における反射のメカニズムを古典電子論で扱う。

1. 光の伝搬と光学定数¹⁾

(1) 吸収のない場合：媒体中の波長

連続媒質中を x 方向に進む光の電界ベクトル E は、

$$E = E_0 e^{-i\omega t + ikx} \tag{1}$$

で表される。上式において k は波数と呼ばれ、空間的な周波数を表す。波長を λ とすると、波数は波長 λ の逆数に 2π をかけたものとして定義され、 $k = 2\pi/\lambda$ と書ける。

$k = \omega/v$ であるが、媒体中では v が光速の屈折率 n 分の1、すなわち、 $v = c/n$ になっているので、

$$k = n\omega/c \tag{2}$$

と表される。光速 c は周波数 $\omega/2\pi$ と波長 λ の積であるから、 $k = 2\pi n/\lambda = 2\pi/(\lambda/n)$ と書くことができ、媒質中の光の波長が屈折率分の1になっていることと対応する。

(2) 吸収のある場合：複素屈折率の導入

現実の媒質では吸収が存在する。吸収を表す光学定数が消光係数 κ である。吸収がある場合は、波数を表す式 (2) は屈折率 n だけでは表すことができない。屈折率の代わりに、屈折率 n を実数部、消光係数 κ を虚数部とする複素屈折率 $N = n + i\kappa$ を用いる。すなわち、

$$k = N\omega/c \tag{3}$$

複素屈折率を導入すると波動を指数関数で表したときに都合がよい。式 (3) を式 (1) に代入すると、次式のようなになる。

$$E = E_0 e^{-i\omega t + iN\omega x/c} = E_0 e^{-i\omega t + i(n+i\kappa)\omega x/c} = E_0 e^{-\kappa\omega x/c} e^{-i\omega(t - nx/c)} \tag{4}$$

(3) 消光係数 κ の意味

式 (4) の最初の因子 $e^{-\kappa\omega x/c}$ は振幅が距離とともに減衰していく様子を表し、二番目の因子 $e^{-i\omega(t - nx/c)}$ が波の伝搬していく様子を表す。光の強度 I は電界の振幅の絶対値の二乗に比例する量なので、

$$I \propto |E|^2 = E_0^2 e^{-2\kappa\omega x/c} \tag{5}$$

で表される。この式は、光が物質中を進むときに吸収を受けて弱くなっていく様子を表す。

このように、 κ は光の減衰を表すので消光係数 (extinction coefficient) と呼ぶ。

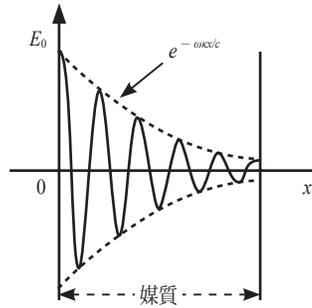


図1 媒質中での光の電界の減衰の様子

(4) 消光係数 κ と吸収係数 α の関係

媒体による光の吸収の強さを表すのが吸収係数 α [cm^{-1}] である。吸収係数は入射光の強度が $1/e$ になるまでに光が進む距離の逆数である。すなわち、媒体中を、0 から x [cm] まで光が進んだとき、 $x = 0$ において $I(0)$ であった光強度が x においては $I(x)$ になっていたとすると、

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \tag{6}$$

として、吸収係数 α が定義される。吸収係数と消光係数の関係は、式 (5) と式 (6) を比較して、

$$\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda \tag{7}$$

が得られる。

(5) マクスウェルの方程式

連続媒質の中の光の伝搬を考える。電磁波の伝搬はマクスウェルの方程式で表すことができる。

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \tag{8}$$

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$$

ここに、 \mathbf{E} 、 \mathbf{H} は、それぞれ、電界 [V/m]、磁界 [A/m] を表すベクトル量である。また、 \mathbf{D} 、 \mathbf{B} 、 \mathbf{J} は、それぞれ、電束密度 [C/m^2]、磁束密度 [T (テスラ)]、電流密度 [A/m^2] を表す。伝導電流を変位電流にくりこむことによって、式 (8) の第 1 式の \mathbf{J} は省略でき、第 2 式と対称性のよい関係となる。

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} \tag{9}$$

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$$

媒質が等方的であり、外部磁界や外部電界などを加えなければ、 \mathbf{D} と \mathbf{E} の関係、 \mathbf{B} と \mathbf{H} の関係、及び、 \mathbf{J} と \mathbf{E} の関係は、スカラーの比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 μ_r を用いて、

$$\mathbf{D} = \epsilon_1\epsilon_0\mathbf{E} \tag{10}$$

$$\mathbf{B} = \mu_1\mu_0\mathbf{H}$$

と書き表される。 ϵ_0, μ_0 は真空の誘電率及び透磁率である。ここに、 $\epsilon_0\mu_0 = 1/c^2$ であることに注意する。

光の周波数 ($\sim 10^{14}$ Hz) に対しては、比誘電率 ϵ_r は複素数で表され、一般に、

$$\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r \quad (11)$$

と書き表すことができる。一方、比透磁率 μ_r は光の周波数においては 1 とみなせる。ここで、 \mathbf{E}, \mathbf{H} に式 (4) と同じ時間、距離依存性を仮定すると、式 (9) は、

$$\begin{aligned} \text{rot}\mathbf{H} &= -i\omega\epsilon_r\epsilon_0\mathbf{E} \\ \text{rot}\mathbf{E} &= i\omega\mu_0\mathbf{H} \end{aligned} \quad (12)$$

となる。両式から \mathbf{H} を消去すると、

$$(N^2 - \epsilon_r)\mathbf{E} = 0 \quad (13)$$

が得られる (問題 2 参照)。この方程式が $\mathbf{E} \neq 0$ なる解を得るためには、

$$N^2 = \epsilon_r \quad (14)$$

でなければならない。

(6) 複素屈折率と複素誘電率

式 (12) に、 $N = n + i\kappa$, $\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r$ を代入して実数部どうし、虚数部どうしを比較すると、

$$\begin{aligned} \epsilon'_r &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon''_r &= 2n\kappa \end{aligned} \quad (15)$$

という関係が導かれる。

透明媒体を扱っているときは、吸収が 0 すなわち $\kappa = 0$ とみなせるので、第 1 式から、

$$\epsilon_r = n^2 \quad (16)$$

となる。

(7) 複素誘電率から光学定数を求める

5 式 (13) から、 n, κ を ϵ の関数として逆に解くと、

$$\begin{aligned} n^2 &= (|\epsilon| + \epsilon'_r)/2 \\ \kappa^2 &= (|\epsilon| - \epsilon'_r)/2 \end{aligned} \quad (17)$$

が得られる。ここに、 $|\epsilon| = (\epsilon'^2_r + \epsilon''^2_r)^{1/2}$ である。

【問題 1】複素屈折率 $N = 2.5 + 0.5i$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ の媒体を波長 $\lambda = 500\text{ nm}$ の光が透過すると光強度はいくらになるか

$N = 2.5 + 0.5i$ ということは $n = 2.5$, $\kappa = 0.5$ 、波長 $\lambda = 500\text{ nm}$ なので $\omega = 2\pi(5 \times 10^{-7}) = 4\pi \times 10^6$ [rad/s],
 $n\omega x/c = 2\pi n x/\lambda = 5 \times 3.14 \times 10^{-6}(5 \times 10^{-7}) = 31.4$, $\kappa\omega x/c = 2\pi\kappa x/\lambda = 3.14 \times 10^{-6}(6 \times 10^{-7}) = 6.28$,

$$E(x) = E_0 e^{-\kappa\omega x/c} e^{-i\omega(t-nx/c)} = E_0 e^{-6.28} e^{-i\omega t - i3.14}$$

吸収係数 $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda = 2.51 \times 10^7$ [m^{-1}] = 2.51×10^5 [cm^{-1}],

$$I(x) = |E(x)|^2 = E_0^2 e^{-2\omega\kappa x/c} = I(0) \times e^{-12.56}$$

これより、 $I(x)/I(0) = 3.50963 \times 10^{-6}$ もとの 30 万分の一に減衰することがわかる。

【問題 2】固有方程式 (13) を導け

[略解]

式 (12) の 2 つの式から \mathbf{H} , \mathbf{B} を消去すると,

$$\text{rot rot} \mathbf{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 \mathbf{E} = \left(\omega^2 \varepsilon_r / c^2 \right) \mathbf{E} \quad (\text{a})$$

ベクトル解析の公式から左辺は,

$$\text{rot rot} \mathbf{E} = \text{grad}(\text{div} \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E} = \left(\omega N / c \right)^2 \mathbf{E}$$

ここに $\text{div} \mathbf{E} = 0$ の関係を用いた。

従って式 (a) は,

$$\left(\omega^2 N^2 / c^2 \right) \mathbf{E} = \left(\omega^2 \varepsilon_r / c^2 \right) \mathbf{E} \quad (\text{b})$$

となって式 (13) が得られた。

2. 斜め入射の場合の反射の法則

(1) 入射面, p 偏光, s 偏光の定義

図 2 のような座標系を考える。境界面に入射角 ψ_0 で光が入射すると光の一部は境界面で反射し、一部は境界面を透過する。反射角を ψ_1 、透過光の屈折角を ψ_2 とする。境界面に垂直で入射光・反射光を含む面を入射面と呼び、入射面内で電界が振動する偏光を p 偏光と呼ぶ。p は parallel を表す。入射面に垂直に電界が振動する偏光を s 偏光と呼ぶ。s は senkrecht の頭文字で垂直を表すドイツ語である。

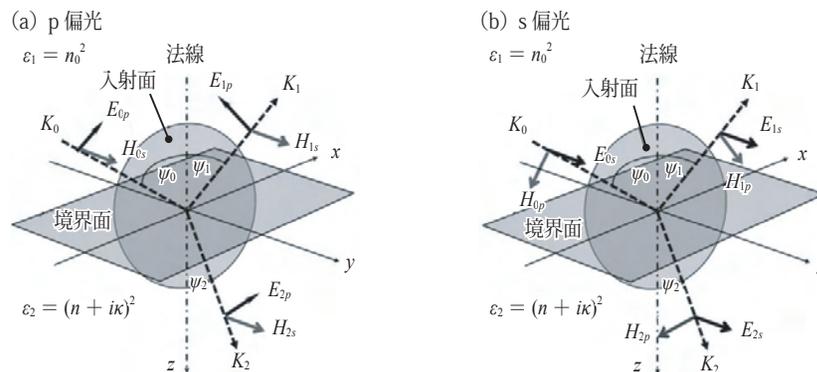


図 2 斜め入射光の反射と屈折

(2) スネルの法則

ここでは入射面内について光の入射・反射・屈折を考える。波数ベクトルの界面成分の連続性から,

$$K_{0x} = K_{1x} = K_{2x} \quad (18)$$

$$K_0 \sin \psi_0 = K_1 \sin \psi_1 = K_2 \sin \psi_2$$

式 (18) より,

$$\sin \psi_2 / \sin \psi_0 = K_0 / K_2 \quad (19)$$

2つの媒質の屈折率を n_1, n_2 とすると,

$$\begin{aligned} K_0 &= K_1 = \omega n_1 / c \\ K_2 &= \omega n_2 / c \end{aligned} \tag{20}$$

これらを代入すると, 式 (18) は,

$$\sin \psi_2 / \sin \psi_0 = (\omega n_1 / c) / (\omega n_2 / c) = n_1 / n_2 \tag{21}$$

となって, スネルの法則が得られる。波数ベクトルの法線成分については,

$$\begin{aligned} K_{1z} &= -K_{0z} = -K_0 \cos \psi_0 = -\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \cos \psi_0 \\ K_{2z} &= \sqrt{K_2^2 - K_{2x}^2} = \sqrt{K_2^2 - K_{0x}^2} = \sqrt{K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0} = \frac{\omega}{c} \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \psi_0} \end{aligned} \tag{22}$$

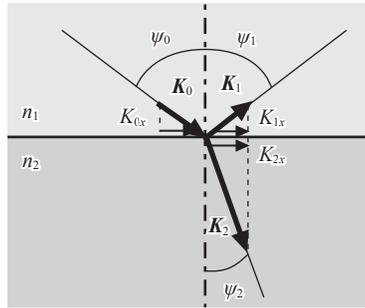


図3 入射面内の光路

(3) 光の電界に対する複素振幅反射率：フレネル係数

反射の際に光の振動電界が受ける振幅の反射率 $|r|$ と位相の変化 δ をまとめて複素数で表したものを $r = |r|e^{i\delta}$ をフレネル係数と呼ぶ。斜め反射の場合, p 偏光に対するフレネル係数 r_p と s 偏光に対するフレネル係数 r_s は異なる値をとる。光の強度 (パワー：単位時間のエネルギー) は電界の絶対値の 2 乗に比例し,

$$I = (\epsilon/2)|E|^2 \tag{23}$$

となるので, 光強度の反射率は, フレネル係数 r の絶対値の 2 乗で表される。

$$R = r^* r = |r|^2 \tag{24}$$

R は実数で, 普通に反射率といえばこれを指す。当然ながら光強度の反射率も p 偏光と s 偏光に対して異なった値をとる。

(4) 入射角に依存する反射率

入射光の波数を K_0 , 透過光の波数を K_2 , 入射角を ψ_0 , 出射 (屈折) 角を ψ_2 としたときのフレネル係数 $r_p = |r_p|e^{i\delta_p}$, $r_s = |r_s|e^{i\delta_s}$ を求める。

電界の x 成分, y 成分を P 成分, S 成分を使って表すと,

$$E_{0x} = E_0^P \cos\psi_0, \quad E_{0y} = E_0^S$$

$$E_{1x} = -E_1^P \cos\psi_0, \quad E_{1y} = E_1^S$$

$$E_{2x} = -E_2^P \cos\psi_2, \quad E_{2y} = E_2^S$$

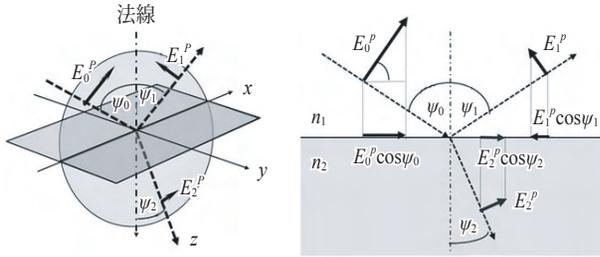


図4 (P 偏光) 界面に平行な電界成分

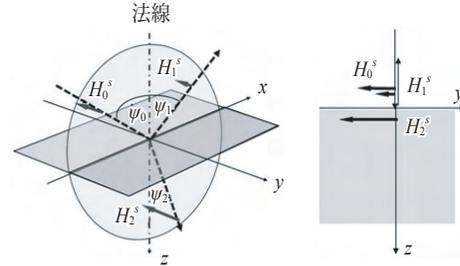


図5 (P 偏光) 界面に平行な磁界成分の連続

界面に平行な電界成分の連続性から、

$$(E_0^P - E_1^P) \cos\psi_0 = E_2^P \cos\psi_2 \quad (25)$$

界面に平行な磁界成分の連続性から、

$$H_0^S + H_1^S = H_2^S \quad (26)$$

式 (12) の第 2 式において、 y 成分を比較することによって、

$$H^S = (K/\omega\mu_0) E^P$$

が得られるので、式 (24) を電界についての式に書き直すことができる。

$$K_0(E_0^P + E_1^P) = K_2 E_2^P \quad (27)$$

式 (25) と式 (27) からを消去すると、

$$(K_2 \cos\psi_0 + K_0 \cos\psi_2) E_1^P = (K_0 \cos\psi_0 - K_2 \cos\psi_2) E_0^P$$

これより、P 偏光に対するフレネル係数として、

$$r_p = \frac{K_2 \cos\psi_0 - K_0 \cos\psi_2}{K_2 \cos\psi_0 + K_0 \cos\psi_2} \quad (28a)$$

が得られる。S 偏光に対しても同様の手続きをすることによって、

$$r_s = \frac{K_0 \cos\psi_0 - K_2 \cos\psi_2}{K_0 \cos\psi_0 + K_2 \cos\psi_2} \quad (28b)$$

が得られた。 K_0 , K_2 , ψ_0 , ψ_2 の間には、スネルの法則が成立する。すなわち、 $K_0 \sin\psi_0 = K_2 \sin\psi_2$ が成立するので上式は、

$$r_p = \frac{K_0 (\sin \psi_0 / \sin \psi_2) \cos \psi_0 - K_0 \cos \psi_2}{K_0 (\sin \psi_0 / \sin \psi_2) \cos \psi_0 + K_0 \cos \psi_2} = \frac{\sin 2\psi_0 - \sin 2\psi_2}{\sin 2\psi_0 + \sin 2\psi_2} = \frac{\cos(\psi_0 + \psi_2) \sin(\psi_0 - \psi_2)}{\cos(\psi_0 - \psi_2) \sin(\psi_0 + \psi_2)} = \frac{\tan(\psi_0 - \psi_2)}{\tan(\psi_0 + \psi_2)} \quad (29)$$

$$r_s = \frac{K_0 \cos \psi_0 - K_0 (\sin \psi_0 / \sin \psi_2) \cos \psi_2}{K_0 \cos \psi_0 + K_0 (\sin \psi_0 / \sin \psi_2) \cos \psi_2} = \frac{\sin(\psi_0 - \psi_2)}{\sin(\psi_0 + \psi_2)}$$

これより、光強度の反射率を求めると、

$$R_p = r_p r_p^* = \left| \frac{\tan(\psi_0 - \psi_2)}{\tan(\psi_0 + \psi_2)} \right|^2 \quad (30)$$

$$R_s = r_s r_s^* = \left| \frac{\sin(\psi_0 - \psi_2)}{\sin(\psi_0 + \psi_2)} \right|^2$$

もし、 $\psi_0 + \psi_2 = \pi/2$ であれば、 \tan が発散するため、 R_p は 0 となる。このとき、反射光は S 偏光のみとなる。このときの入射角を Brewster angle (ブリュースター角) という。

スネルの法則を適用して ψ_2 を ψ_0 で表すことにより、フレネル係数を ψ_0 で記述すると、 r_p , r_s は、

$$r_p = \frac{K_2^2 \cos \psi_0 - K_0 \sqrt{K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0}}{K_2^2 \cos \psi_0 + K_0 \sqrt{K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0}} \quad (31)$$

$$r_s = \frac{K_0 \cos \psi_0 - \sqrt{K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0}}{K_0 \cos \psi_0 + \sqrt{K_2^2 - K_0^2 \sin^2 \psi_0}}$$

(5) 第 1 の媒質の複素屈折率が N_1 、第 2 の媒質の複素屈折率が N_2 の場合

ここまで、吸収のない媒質を考え、波数を実数としてきたが、一般に媒質には吸収があるため、 K は複素数で表される。P, S 両偏光に対するフレネル係数を求めると、下の式で表される。

$$r_p = \frac{N_2^2 \cos \psi_0 - N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}}{N_2^2 \cos \psi_0 + N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}} = \frac{\varepsilon_2 \cos \psi_0 - \sqrt{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0)}}{\varepsilon_2 \cos \psi_0 + \sqrt{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0)}} \quad (32)$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \psi_0 - \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}}{N_1 \cos \psi_0 + \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \psi_0 - \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0}}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \psi_0 + \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0}}$$

ここで式 (14) を使って N を ε に書き換えた。また、光強度の反射率を求めると、

$$R_p = \frac{\left| \frac{N_2^2 \cos \psi_0 - N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}}{N_2^2 \cos \psi_0 + N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}} \right|^2}{\left| \frac{\varepsilon_2 \cos \psi_0 - \sqrt{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0)}}{\varepsilon_2 \cos \psi_0 + \sqrt{\varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0)}} \right|^2} \quad (33)$$

$$R_s = \frac{\left| \frac{N_1 \cos \psi_0 - \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}}{N_1 \cos \psi_0 + \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \psi_0}} \right|^2}{\left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \psi_0 - \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0}}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \psi_0 + \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \psi_0}} \right|^2}$$

【問題 3】式 (33) に基づいて $N_1 = 1 + i0$, $N_2 = 3 + i0$ の場合について, R_p , R_s をプロットせよ。この場合, ブリュースター角はいくらか。

[略解]

結果を図 6 に示す。 R_p は入射角 71.5° で 0 となっており, これがブリュースター角である。

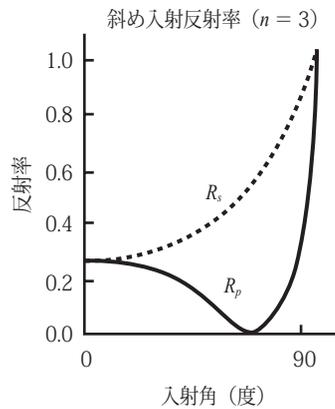


図 6 媒体に吸収のない場合の R_p , R_s の入射角依存性

【問題 4】式 (33) に基づいて複素屈折率が $N_2 = 2.5 + i1.0$ の場合について, R_p , R_s をプロットせよ。このとき $R_p = 0$ になる角はあるか。

[略解]

結果を図 7 に示す。この場合, R_p は完全にはゼロにならない。金属での反射の場合, ガラスなど透明媒体と異なって屈折率に虚数部があるために, R_p がゼロになるという意味でのブリュースター角は定義できない。

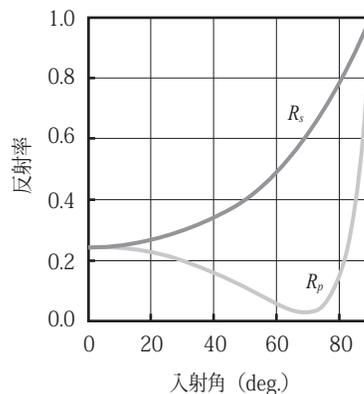


図 7 媒体に吸収のある場合の R_p , R_s の入射角依存性

3. 垂直入射の場合の反射の法則

垂直入射の場合, $\psi_0 = 0$, 従って $\psi_1 = 0$ である。このとき電界に対するフレネル係数 \hat{r} として,

$$\hat{r} = \hat{r}_p = \hat{r}_s = \frac{K_2 - K_0}{K_2 + K_0} = \frac{N_2 - N_0}{N_2 + N_0} = \frac{\sqrt{\epsilon_2} - \sqrt{\epsilon_1}}{\sqrt{\epsilon_2} + \sqrt{\epsilon_1}} \quad (34)$$

が得られる。媒質 1 が真空 ($N_0 = 1 + i0$) で, 媒質 2 の複素屈折率が $N = n + i\kappa$ のとき, フレネル係数は,

$$\hat{r} = \frac{N_2 - 1}{N_2 + 1} = \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1} \equiv \sqrt{R} \exp(i\theta) \quad (35)$$

ここに、反射率 R 及び位相の跳び θ は、

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_r} - 1}{\sqrt{\varepsilon_r} + 1} \right|^2 = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2} \quad (36)$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{+2\kappa}{n^2 + \kappa^2 - 1^2}$$

で与えられる。逆に解いて、

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta} \quad (37)$$

$$\kappa = \frac{2\sqrt{R}\sin\theta}{1+R-2\sqrt{R}\cos\theta}$$

(1) インピーダンス不整合とフレネル係数

垂直入射光の振幅反射は、特性インピーダンス Z_1 をもつ伝送線路にインピーダンス Z_2 をもつ負荷をつないだときの電圧反射率と同じ概念が適用できる。この反射率は、 $\hat{r} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}$ で表される。電磁波が伝搬する場の特性インピーダンスは媒質の比誘電率 ε_r と比透磁率 μ_r を使って $Z = \sqrt{\mu_r/\varepsilon_r}$ で与えられる。光に対しては $\mu_r = 1$ と考えてよいので、結局、伝送線路の比誘電率 ε_0 と負荷の比誘電率 ε_1 を用いて、 $\hat{r} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}}$ となり、式 (33) が導かれた。

(2) エリプソメトリ (偏光解析)

式 (28) の r_p と r_s の比をとると、

$$\frac{r_s}{r_p} = -\frac{\cos(\psi_0 - \psi_2)}{\cos(\psi_0 + \psi_2)} = \left| \frac{r_s}{r_p} \right| \exp(i\Delta) \equiv \tan\psi \exp(i\Delta) \quad (38)$$

となって、反射は方位角 ψ と位相差 $\Delta = \delta_p - \delta_s$ によって記述できる。反射光は一般には楕円偏光になっているので、その p 成分と s 成分の比の逆正接角 ψ と位相差 Δ を測定する。 ψ , Δ がわかれば、 ε'_r , ε''_r 及び n , κ を次のように求めることができる。この方法を偏光解析またはエリプソメトリという。

$$\varepsilon'_r = \frac{\sin^2\psi_0 \tan^2\psi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} + \sin^2 \psi_0 \quad (39)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{\sin^2\psi_0 \tan^2\psi_0 \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}$$

ε'_r , ε''_r が求まると式 (17) を使って n , κ が求められる。

$n^2 = (|\varepsilon_r| + \varepsilon'_r)/2$, $\kappa^2 = (|\varepsilon_r| - \varepsilon'_r)/2$, ここに、 $|\varepsilon_r| = \sqrt{\varepsilon'^2_r + \varepsilon''^2_r}$ である。

(3) 分光エリプソメトリで膜厚が決まるのはなぜ

エリプソメトリで求めた薄膜の ψ , Δ のスペクトルは、膜の表面と裏面での多重反射と干渉の効果を含んでいる「見かけ」のものである。真の屈折率、消光係数の波長依存性と、膜厚とを仮定してシミュレーションを行い、実験で得られたスペクトルに最もよく一致するように膜厚を求めることができる。従って、場合によっては、真の光学定数を一意的に決められないこともある。

4. クラマース・クローニヒの関係式

誘電率、磁化率など外場に対する線形の応答を示す関数の実数部と虚数部の間には、クラマース・クローニヒの関係式が成立する。誘電率の虚数部は電磁波がある特定の周波数 ω_0 を中心とした山形のスペクトルを示す。これは ω_0 付近の周波数を選択的に吸収することを表している。これに対して、実数部は ω_0 付近で正から負に符号を変える分散形の形状を示す。

線形応答関数 $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$ の実数部 $f'(\omega)$ と虚数部 $f''(\omega)$ との間には、

Pの花文字

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{x f''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (40)$$

$$f''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{f'(x)}{x^2 - \omega^2} dx$$

の関係式が成立する。第1式は、 $f(\omega)$ の虚数部 $f''(\omega)$ のスペクトルが $(0, \infty)$ の範囲で知られておれば、実数部 $f'(\omega)$ が計算で求められることを表している。第2式はその逆のプロセスが可能であることを示す。 \mathcal{P} は積分の主値を表す。

第1式を部分積分すると、

$$f'(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{x+\omega}{x-\omega} \right| \frac{d}{dx} f''(x) dx \quad (41)$$

となるが、 $\ln \left| \frac{x+\omega}{x-\omega} \right|$ は $x = \omega$ 付近でのみ大きな値をもつので、 $f(\omega)$ は、 $\left. \frac{d}{dx} f''(x) \right|_{x=\omega}$ すなわち、 $f''(\omega)$ の微係数の $x = \omega$ 付近のようすを強く反映する。これが、図10の ϵ' が ϵ'' の微分形のスペクトルとなる理由である。

iを削除 複素振幅反射率 $r(\omega) = R^{1/2}(\omega) e^{i\theta(\omega)}$ の自然対数をとった $\ln r(\omega) = (1/2) \ln R + i\theta$ の実数部 $(1/2) \ln R$ を $f'(\omega)$ とし、虚数部 θ を $f''(\omega)$ として、式(40)を適用すると、

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (42)$$

が成立する。

反射率 $R(\omega)$ のスペクトルが広い波長範囲で得られておれば、反射の際受ける位相のとび $\theta(\omega)$ を計算で求められる。 $R(\omega)$ と $\theta(\omega)$ が得られれば、式(37)を使って、光学定数 n と κ が求められる。

【問題5】クラマース・クローニヒの関係式(40)を導け

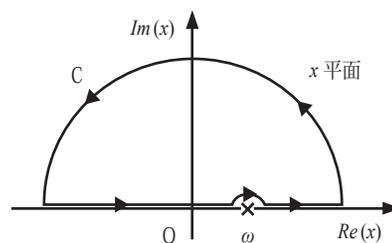
[略解]

線形応答関数 $f(x)$ が、図Aに示す x の複素平面の上半平面内で正則、かつ上半平面で $|x| \rightarrow \infty$ において $|f(x)| \rightarrow 0$ 、さらに実数 x に対し $f(-x) = f(x)$ 、 $f'(-x) = -f'(x)$ であるような性質を持っておればよい。このような条件が成り立つとき、コーシーの積分公式によって、

\oint
積分記号です

$$i\pi f(\omega) = \oint_C \frac{f(x)}{x-\omega} dx$$

が成立する。 $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$ を代入し、両辺の実数部、虚数部がそれぞれ等しいとおくことによって導くことができる。 ω の複素平面の上半平面内で正則、かつ、上半平面で $|\omega| \rightarrow \infty$ において $|f(\omega)| \rightarrow 0$ という条件は、 $t = 0$ において外場が加えられたときの応答は $t > 0$ にしか起きないという因果律に対応している。



図A 角振動数 x の複素平面

5. 金属の反射の古典電子論²⁾

図8は、Au, Ag, Cuの反射スペクトルである³⁾。これらの金属の反射率は赤外域（低光子エネルギー域）において100%近い高い値をもつが、可視光（Auでは2～2.5 eV付近、Cuでは2.2 eV付近）、または近紫外光（Agは3.8 eV付近）で急落し貴金属の反射色を特徴付ける。

ここでは、図8のような反射スペクトルが生じるミクロなメカニズムを考察する。可視光の波長領域において比誘電率は、電子分極によって表すことができる。電子分極には、自由電子の電界による強制振動によるものと、価電子の伝導帯へのバンド間遷移によるものがある。これを古典的に扱ったのがドルーデローレンツの式である。

電子分極 P は、電子数と電子の変位に比例するので、電界 E のもとでの電子の変位 u についての運動方程式を解くことによって計算できる。金属の高い反射率は、自由電子の分極によって生じる負の誘電率によって説明することができる。貴金属の特徴ある色は、自由電子分極だけでなく、価電子帯の電子の伝導帯への励起による電子分極を考えて初めて説明できる。

(1) 自由電子の運動

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、

$$m^* d^2 u / dt^2 + (m^* / \tau) du / dt = qE \quad (43)$$

で与えられる。この運動方程式の左辺は、慣性項とダンピング項のみが含まれ、復元力が含まれていない。

ここで、 E, u に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、自由電子による分極 $P = -Nqu$ の式に代入し、 $D = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P$ の式を使うことにより、

$$\epsilon_r = 1 - Nq^2 / \{ m^* \epsilon_0 \omega^2 (1 + i/\omega\tau) \} = 1 - \omega_p^2 / \{ \omega(\omega + i/\tau) \} \quad (44)$$

を得る。ここに、 $\omega_p = N^{1/2} q^2 / m^* \epsilon_0$ は自由電子のプラズマ角振動数である。 $\epsilon_r = \epsilon'_r + i\epsilon''_r$ によって実数部、虚数部にわけて書くと、

$$\begin{aligned} \epsilon'_r &= 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2) \\ \epsilon''_r &= \omega_p^2 / \omega\tau (\omega^2 + 1/\tau^2) \end{aligned} \quad (45)$$

となる。この式をドルーデの式という。自由電子による比誘電率のスペクトルを図9に示す。この図は、 $\hbar\omega_p = 2$ eV、 $\hbar/\tau = 0.3$ eV として計算した。図のように、 $\omega \rightarrow 0$ では比誘電率の実数部は負で、 $-\infty$ に向かって発散し、虚数部は $+\infty$ に向かう。誘電率の実数部は $\omega = (\omega_p^2 - 1/\tau^2)^{1/2}$ において0を横切る。負の誘電率をもつと、 $n = \epsilon^{1/2}$ で表される屈折率の虚数部が大きくなり、光はほんのわずかし内部に入り込めず、強い反射が起きる。式(33)を用いて垂直入射の反射スペクトルをシミュレートしたのが、図10である。 $\hbar\omega_p$ 以下の光子エネルギーでは反射率が非常に高い。

図11はAgの比誘電率スペクトルの実験データである⁴⁾。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。ドルーデモデルは、低エネルギー領域（赤外域）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。これを説明するためには、(2)に述べるバンド間遷移の効果を取り入れなければならない。

価電子帯の電子も自由電子と同様の集団運動をする。関与する電子の数が多いので価電子プラズモンの周波数は極紫外領域に現れる。たとえば、Geでは価電子プラズモンが16 eV付近に見られる。EELS（電子エネルギー損失分光）の

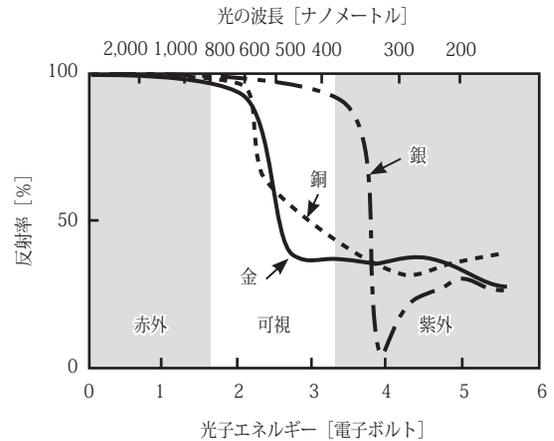


図8 貴金属の反射スペクトル

ハイフン

複素

N 17

スペクトルには、16 eV 付近に損失のピークが現れる。

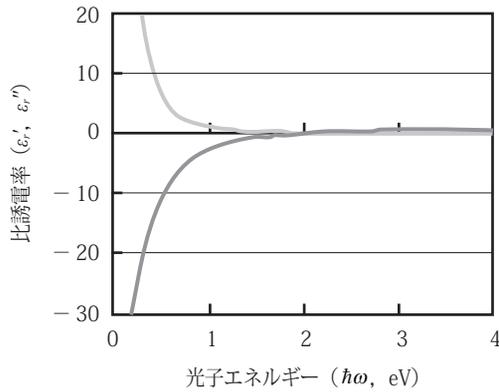


図9 自由電子による複素比誘電率のスペクトル

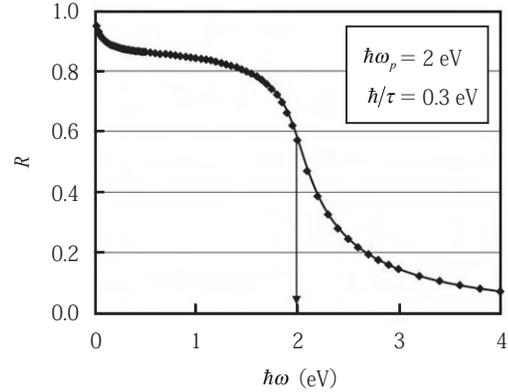


図10 自由電子による垂直入射の反射スペクトルのシミュレーション

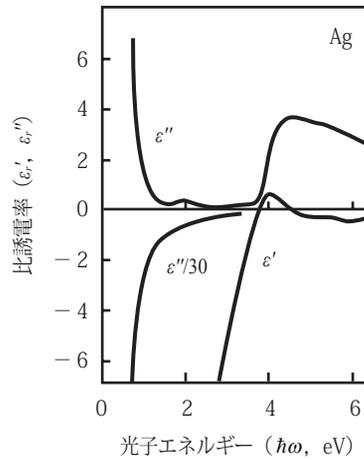


図11 Agの複素比誘電率スペクトルの実験値

(2) バンド間遷移の束縛電子モデル

図11に見られる ϵ'' 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）を作っていてフェルミ準位 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。

図12としてCuのバンドの分散曲線⁵⁾の一部を示す。 E_F の下2 eV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が始まる。

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、高度になるので、ここでは、古典論の描像を使って説明しておく。バンド間遷移の寄与を古典的に扱うには、バネによって原子核に束縛されている電子のモデル（ローレンツの束縛電子モデル）を考える。運動方程式は、電子の位置を \mathbf{u} 、有効質量を m^* 、緩和時間 τ_0 とすると、

$$m^* d^2 \mathbf{u} / dt^2 + (m^* / \tau_0) d\mathbf{u} / dt + m^* \omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E} \quad (46)$$

で与えられる。ここに、左辺第3項は、バネの復元力を表す。 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。ここでも、 \mathbf{E} 、 \mathbf{u} に $e^{-i\omega t}$ の形を仮定し、この式を解いて束縛電子の変位 \mathbf{u} を求め、束縛電子の密度 N_b を考慮して電気分極 $\mathbf{P} = N_b q \mathbf{u}$ 、さらに比誘電率を求めると、

$$\epsilon_r = 1 - \omega_b^2 / (\omega^2 + i\omega/\tau_0 - \omega_0^2) \quad (47)$$

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、

$$\epsilon_r' = 1 - \omega_b^2 (\omega^2 - \omega_0^2) / \{ (\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega/\tau_0)^2 \} \quad (48)$$

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

とローレンツの分散式で表される。これを図示したのが図 13 ($\hbar\omega_0 = 1.5$ eV, $\hbar/\tau_0 = 0.1$ 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見られる。

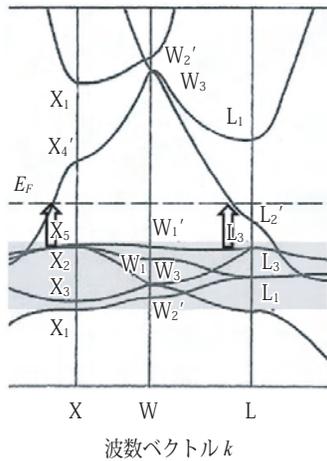


図 12 Cu のバンド構造と、3d バンドからフェルミ面への電子遷移

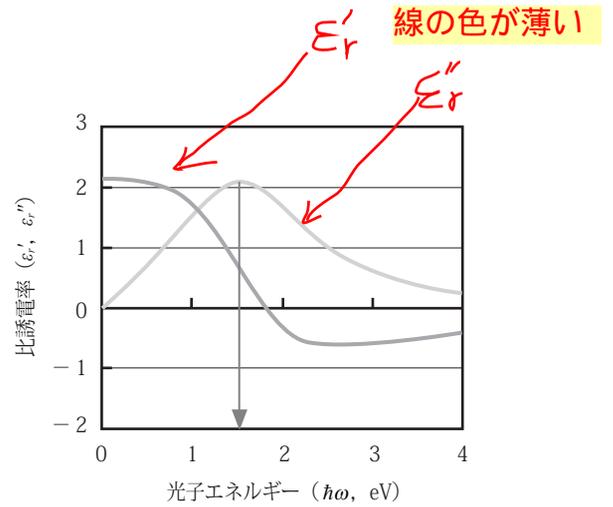


図 13 束縛電子系による複素比誘電率のスペクトル

(3) 自由電子プラズマ振動とバンド間遷移のハイブリッド

図 14 は、式 (45) と式 (48) の両方を考慮した場合の複素比誘電率スペクトル ($\hbar\omega_p = 2$ eV, $\hbar/\tau = 0.3$ eV, $\hbar\omega_0 = 1.5$ eV, $\hbar/\tau_0 = 0.1$ 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 8 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 $\hbar\omega_0$ の付近に現れる。このようにバンド間遷移を入れることによって図 11 の Ag のスペクトルを定性的に説明できる。

図 15 は、図 14 の比誘電率を式 (13) 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。

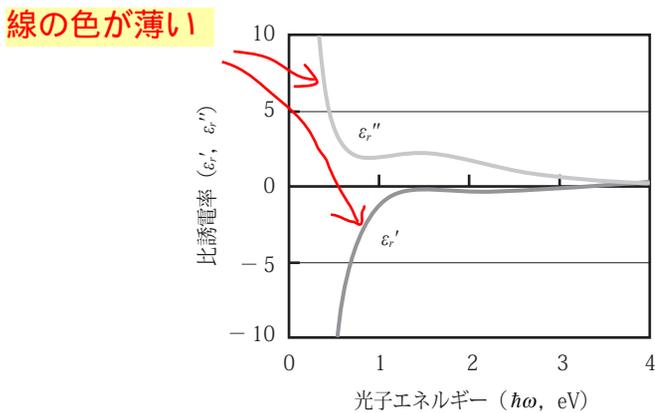


図 14 自由電子と束縛電子を考慮した比誘電率スペクトル

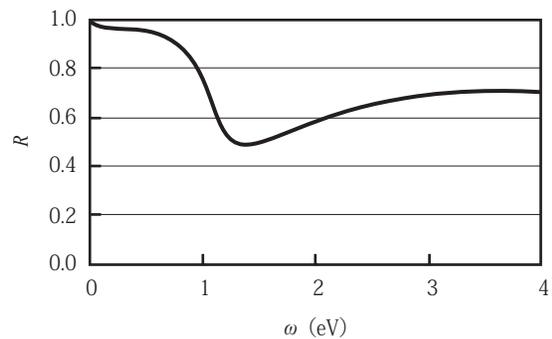


図 15 自由電子と束縛電子を考慮した反射スペクトル

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(44)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、

$$\omega_p' = (\omega_p^2 / \epsilon_\infty - 1 / \tau^2)^{1/2} \quad (49)$$

で表される。これを遮蔽されたプラズマ周波数と呼ぶ。

固体中の伝導電子プラズモンのエネルギーはどの程度であろうか。Agの場合、バンド間遷移を考えないと $\hbar\omega_p = 9.2$ eVであるが、バンド間遷移による誘電率を考慮すると $\hbar\omega_p' = 3.84$ eVとなる。

6. イオン結晶のレストラーレン反射

イオン分極は、正負のイオンが相対的に変位することによって起きる。相対変位を \mathbf{u} とすると、古典的な運動方程式、

$$M \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{u} + M\omega_0^2 \mathbf{u} = q\mathbf{E} \quad (50)$$

が成立する。ここでは減衰の項を考えないで置く。 M はイオン対の換算質量、 q はイオン対の有効電荷、 ω_0 は横光学モードの格子振動の周波数である。イオン対の数を N とすると分極 \mathbf{P} は $\mathbf{P} = Nq\mathbf{u}$ で与えられるので、式(50)を \mathbf{P} に関する式に書き直すと、

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{P} + \omega_0^2 \mathbf{P} = \frac{Nq^2}{M} \mathbf{E} \quad (51)$$

ここで、 $e^{-i\omega t + i\mathbf{K}\mathbf{x}}$ の形の解を仮定すると、

$$(\omega^2 - \omega_0^2) \mathbf{P} + \frac{Nq^2}{M} \mathbf{E} = 0 \quad (52)$$

従って、イオン分極による誘電率は、

$$\epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 - \frac{Nq^2}{M\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (53)$$

で与えられる。ダンピングを入れるには、上式の ω を $\omega + i\tau$ と置けばよい。

格子振動には音響モードと光学モードがある。イオン分極は音響モードの振動では生じないが、光学モードの格子振動の横波によって生じる。 K が光の波数と同程度の小さな値をとるところでは、光の場と分極波が結合してポラリトンという状態を作る。この状態は光と分極がエネルギーのキャッチボールをしている状態であると解釈される。

光の場は、マクスウエルの方程式で与えられるので、

$$\begin{aligned} \text{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} = -i\omega(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ \text{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} = i\omega\mu_0 \mathbf{H} \end{aligned} \quad (54)$$

となり、 \mathbf{H} を消去すると、

$$\omega^2 \mathbf{P} + (\omega^2 - c^2 K^2) \mathbf{E} = 0 \quad (55)$$

式 (52) と (55) を連立させて、0 でない解を得るためには、永年方程式、

$$\begin{vmatrix} \omega^2 - \omega_0^2 & \frac{Nq^2}{M} \\ \omega^2 & \omega^2 - c^2 K^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (56)$$

が成立しなければならない。これより、

$$\omega^4 - \left(\omega_0^2 + \frac{Nq^2}{M\epsilon_0} - c^2 K^2 \right) \epsilon_0 \omega^2 + \omega_0^2 c^2 K^2 \epsilon_0 = 0 \quad (57)$$

が得られる。これが、ポラリトンの分散を与える式である。 ω は図 16 に示すように 2 つの枝をもつ。 $K \rightarrow 0$ に対して $\omega \rightarrow 0$ であるような解をポラリトンの下の枝、 $\omega \rightarrow \omega_{sp} = \sqrt{\omega_0^2 + \frac{Nq^2}{M\epsilon_0}}$ なる解をポラリトンの上の枝という。光と分極の結合の結果、エネルギーギャップが生じることがわかる。このエネルギー範囲の光は結晶中に入れず、強い反射を起こす。

図 17 は、NaCl の赤外反射スペクトルである。150 ~ 230 cm^{-1} の波数域で高い反射率が観測される。これがレストストラレン反射と呼ばれるもので、分散曲線のギャップに対応します。

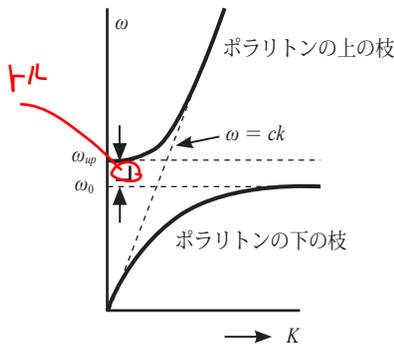


図 16 ポラリトンの分散曲線

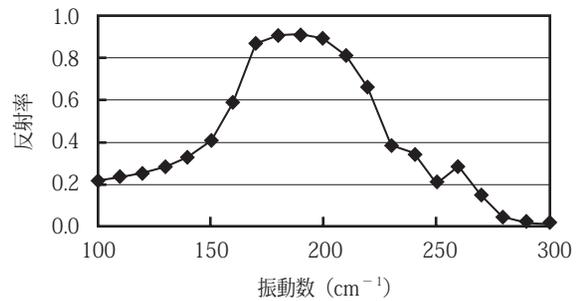


図 17 NaCl のレストストラレン反射スペクトル

7. 金色の石の反射のメカニズム

図 18 に掲げるのは、米国デンバー空港のみやげ物屋で買った黄鉄鉱 (pyrite, FeS_2) という極めてありふれた金色の鉱石である。この石は、fool's gold というありがたくない仇名をもらっている。

黄鉄鉱は半導体で、自由電子の密度は金に比べ桁違いに少ない。従って、反射率のスペクトルがドルーデの式に従うことは考えにくい。

図 19 に黄鉄鉱の反射スペクトルを掲げる。これをみると、黄鉄鉱は 2 eV 付近 (赤) では 60% に及ぶ高い反射率のピークを示すが、2.5 eV (緑) 付近で急落して、3 eV (青紫) 付近では 40% 以下になっており、緑色付近での反射の急落が金色の原因であることがわかる。

自由電子によるドルーデの式に従うならば、反射率は低エネルギーに向かって単調増大するはずであるから、ピークを示すのは、Fe の 3d 電子が関与した強いバンド間遷移によるものである。

図 20 は、黄鉄鉱構造をもつ一連の遷移金属硫化物のバンド構造を模式的に書いたものである。FeS₂ においては、図 20 の左端に示すように価電子帯は 3d 由来の t_{2g} 軌道、伝導帯は 3d 由来の e_g 軌道から成り立っていて、ともに Fe に由来する狭い 3d バンドが関与しているため、光学遷移の際の結合状態密度が非常に高く、赤から緑にかけて強い吸収帯をもたらす。吸収が非常に強いと反射率も高くなるので、金色に見えるのである。

黄鉄鉱の他にも非金属で金色を示す物質がある。黄銅鉱 (chalcopyrite, CuFeS_2)、キューバ鉱 (Cubanite, CuFe_2S_3)、磁硫鉄鉱 (Pyrrhotite, Fe_{1-x}S)、ペントランド鉱 (Pentlandite, $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$) など硫化物が多い。黄鉄鉱と同様に狭い

バンドの関与する光学遷移が近赤外から赤・橙・緑の波長領域に存在することによって考えられる。



図 18 黄鉄鉱の輝き

※ カラーの図は巻頭ページを参照

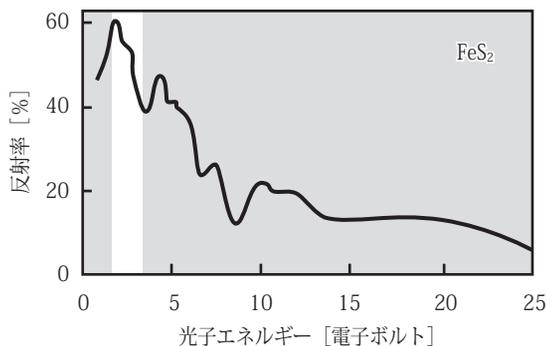


図 19 黄鉄鉱の反射スペクトル

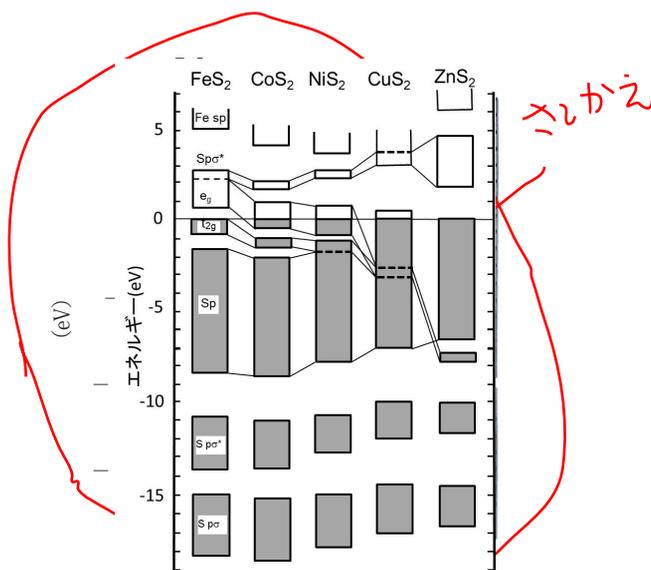


図 20 黄鉄鉱構造の一連の遷移金属硫化物のバンド構造

おわりに

この節では、光の反射メカニズムについて、マクロとミクロの観点から論じた。反射は、マクロには2つの媒質の界面での比誘電率の違いによって生じるが、ミクロには、自由電子やイオンの運動及び光学遷移によって生じる電気分極が比誘電率の違いをもたらしていることを述べた。

反射には、このほか、フォトニック結晶、回折格子、多層膜など、多重反射と干渉による構造的要因があり、最近の微細加工技術の進展により、さまざまな反射色を得ることが可能となったことから、光の制御という観点から重要である。しかし、構造的要因については紙数の制約があるので、ここではふれない。

文 献

- 1) 山田興治, 佐藤勝昭, 八木駿郎, 伊藤彰義, 澤木宣彦, 佐宗哲朗: 機能材料のための量子工学 (講談サイエンスフィク, 1995), 第4章「光機能」, pp. 147-196
- 2) 佐藤勝昭: 金属の色の物理的起源; トライボロジスト, **53**, [05], p. 287-293 (2008)
- 3) 佐藤勝昭: 金色の石に魅せられて (裳華房, 1990)
- 4) Landolt-Börnstein, New Ser. III-15b (Springer, 1985), Chap. 4, p. 210
- 5) I. Merting, E. Mrosan, U. Fleck and H. Wonn : J. Phys. **F10**, 407 (1980)
- 6) ~~佐藤勝昭: トライボロジスト, **53**, 287 (2008)~~
- 6) K. Sato : Prog. Crystal Growth and Charact. **11**, 109 (1985)

トルソメ