〔特別寄稿〕

放射線研究に関する雑談，あるいは略して放談

—第 16 回: 誘電応答関数入門—

アルゴンヌ国立研究所　**井　口　道　生**

It is useful to survey various optical data of a given material over the entire range of the frequency of electromagnetic waves or of the photon energy. Results can be summarized into the form of the permeability as a complex-valued function of the frequency. This function is subject to many general constraints including the Kramers–Kronig dispersion relations and sum rules. The present article serves as a preliminary to discussion on the absorption of energy from fast charged particles penetrating through matter.

Key words: dielectric response, electric polarization, permeability, optical-response function, Kramers–Kronig dispersion relations, sum rules

速い荷電粒子から物質へのエネルギーの吸収，そして光子からのエネルギーの吸収は，放射線科学の基礎の中心的な話題である．放射線化学の概説[1), 2)]でもこれに 1 節または 1 章を当てるのが例である．この話題を徹底的に論じるとすれば，多くの紙数と読者のかなりの忍耐を強いることになり，「放談」には相応しくない．この話題のいくつかの側面をこれから 2, 3 回かけて取り上げることにしよう．第 11 回から第 15 回までかけて電子の減速から熱化までを扱ったときと同じ方針で，理論の筋書きを初等的に解説しよう．議論の前提や動機などは努めてていねいに述べるけれども，技術的なことはできる限り省く．

今回の表題は専門的に聞こえるであろう．「振動子強度スペクトル」とでもしたほうがとっつきやすいかもしれないのに「誘電応答関数」としたのは，個々の原子あるいは分子よりも広く，凝縮相を含めた物質一般を考えるためである．例えば，液体の水，固体のケイ素，金属のアルミニウムなどを考える．このような，ある決まった物質について，あらゆる角振動数 ω の光，すなわちあらゆるエネルギー $E=\hbar\omega$ の光子との相互作用を総合的に論じよう．

光の電磁場は弱くて，双極子相互作用を一次摂動で扱えば十分であるとする．双極子相互作用とは，光の電磁場は物質の中の任意の点で同じ強さであって，最も直観的な表現を使えば，空間的には一定の電場 $\mathbf{E}$ と物質の電気双極子モーメント $\mathbf{d}$ との相互作用のエネルギーが，$-\mathbf{d}\cdot\mathbf{E}$ と書けることを意味する．直線偏向の光に対応する，一定の角振動数 ω で z 方向に進む電場を考えれば，$\mathbf{E}=\mathbf{E}_0 \exp\,[\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]$ と書けて，振幅 $\mathbf{E}_0$ は定数ベクトルで xy 平面に属する．ここで t は時間，c は真空中の光の速さである．話を簡単にするため，均一で等方的な物質を考える．異方性の物質の場合には，回転に関して平均を取ったものを考える．もう一つ便宜のため，電磁気に関する量を表すのに，私が使い慣れているガウス単位系を使う．

この電場が物質の中にあるときに生じる電気的な分極の模様を表現するのに，電気変位 (electric displacement) $\mathbf{D}$ というベクトルを使う．電気変位は Faraday と Maxwell の言葉で，現代では電束密度 (electric flux density) ということが多い．上の $\mathbf{E}$ に伴う $\mathbf{D}$ を，$\mathbf{D}=\varepsilon\mathbf{E}_0 \exp\,[\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]$ と書くときの係数 ε を，誘電率 (permittivity) という．伝統的な英語は dielectric constant である．この ε の値は ω による，すなわち ε は ω の関数であるから，$\varepsilon(\omega)$ と書くのが適切である．そう考えると，constant という語は相応しくない．（ただし，とくに角振動数ゼロのときの値 $\varepsilon(0)$ だけを dielectric constant と呼ぶのは一応納得できる．）その結果，dielectric function という表現が使われることもある．しかし dielectric は「誘電体の」という意味の形容詞で

16. Introduction to the Dielectric-Response Function

Mitio Inokuti (*Physics Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439–4843, U.S.A.*)
TEL: 1–630–252–4186, FAX: 1–630–252–3903
E-mail: inokuti@anl.gov

あり，それに続く名詞は物質の何らかの性質であれば収まりが良いけれども，function という数学的な概念を表す語はしっくりしない．それで誘電応答関数 (dielectric-response function) という表現を流布しようとしている．あるいは，振動数や波長などによる量をスペクトルと呼ぶ慣例に従って，誘電応答スペクトル (dielectric-response spectrum) という表現がもっと適切かもしれない．

Maxwell の電磁場は実数でなければならないから，電場や電気変位を上のように複素数の形で表現していることに，但し書きが必要である．物理的な電場は表式の実部 $(1/2)\{\mathbf{E}_0 \exp[\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]+\mathbf{E}_0^* \exp[-\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]\}$ であるというのがていねいである．これに伴う物理的な電気変位は $(1/2)\{\varepsilon(\omega)\mathbf{E}_0 \exp[\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]+\varepsilon^*(\omega)\mathbf{E}_0^* \exp[-\mathrm{i}(\omega/c)(z-ct)]\}$ である．ここで肩符*は複素共役を表す．ここで $\varepsilon(\omega)$ は複素数値をとる関数である．実部 $\mathrm{Re}\,\varepsilon(\omega)$ を $\varepsilon_1(\omega)$，虚部 $\mathrm{Im}\,\varepsilon(\omega)$ を $\varepsilon_2(\omega)$ と略記する．

この考えを拡張して，独立変数である ω も複素数であると見なすと，見通しがよい．複素変数の関数を学んで初めて，cos, sin, exp, ln, arccos, arcsin という初等関数の素性が理解できることを思い出せば，けだし当然のことである．例えば，L を正の数として，純虚数 $\mathrm{i}L$ に対する誘電応答関数 $\varepsilon(\mathrm{i}L)$ の値は短いパルスの電場のあとの応答の時間的な減衰を表しており，$1/L$ が指数関数型の減衰の時定数に当たる．

上のような一定の角振動数をもつ $\mathbf{E}$ や $\mathbf{D}$ の重ね合わせ，あるいは一次結合によって，任意の時間変動をもつ電場に伴う電気変位を表すのは，Fourier 以来の物理数学の常套手段である．この手段は入力（ここでは電場）が十分弱くて，応答（ここでは電気変位）が入力の一次式で書ける範囲，すなわち線形応答理論では極めて有力である．強いレーザー光の照射などで，付加される電場が強い場合はこの限りではない．

ここで物質は磁性をもたないと仮定する．ていねいにいえば，透磁率 (magnetic permeability) は，あらゆる角振動数で極めて 1 に近いとする．そのとき，電磁場のうち磁束密度 $\mathbf{B}$ の作用は電場 $\mathbf{E}$ の作用に比べて無視できる．磁性が無視できないときには，物質の応答関数は，一般にテンソルである．磁性体でなくても，物質が等方的でないとき，例えば結晶のように異方性をもつときには，一般に $\mathbf{D}$ は $\mathbf{E}$ と平行ではない．したがって $\varepsilon(\omega)$ はテンソルである．

以下，スカラーの $\varepsilon(\omega)$ に限って，話を進める．第一の要点は，$\omega\to\infty$ での振舞いに関する一般論である．第二に，正の実数 ω に対する実部 $\varepsilon_1(\omega)$ は電磁波の分散を，虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ は電磁波の吸収を表すこと．第三に，$\varepsilon_1(\omega)$ と $\varepsilon_2(\omega)$ は独立でなくて，互いに積分変換で結びついている．この理論は 1926〜7 年に Kramers と Kronig によって独立に創始されて以来，教科書[3〜5]に解説されている．私は Landau と Lifshitz[3] がやはり本格的で深みがあってよいと思う．Jackson の第 3 版[4]は教育的配慮がゆきとどいており，新しいことも含んでいる．Schwinger らの本[5]は，Schwinger の豊かな独創性がにじみ出ていて，楽しい読み物である．

第一の要点は角振動数 ω が大きい極限で，付加された電場 $\mathbf{E}$ は極めて速く振動しているので，分極は $\mathbf{E}$ に追従できない．ということは，$\mathbf{D}=\mathbf{E}$，すなわち $\varepsilon(\omega)$ は 1 に近づく．その模様を少しだけ詳しく調べるために，物質の中の電子を独立とみなそう．「独立」とは，物質のなかにあるすべての成分，すなわち他の電子や原子核と相互作用しないとみなす．これは光子のエネルギー $\hbar\omega$ に比べて相互作用のエネルギーが無視できるほど小さいということである．1 個の電子の位置を $\mathbf{r}$，質量を m として，運動方程式は，$m(\mathrm{d}/\mathrm{d}t)^2\mathbf{r}=-e\mathbf{E}$ である．ここで $\mathbf{E}$ は $\exp(-\mathrm{i}\omega t)$ の形で時間に依存するとすれば，定常解は $\mathbf{r}=(e/m\omega^2)\mathbf{E}$ である．物質の中に単位体積当たり N_e 個の電子があるとすれば，物質の分極 $\mathbf{P}$，すなわち単位体積当たりの誘起される双極子モーメントは $\mathbf{P}=-eN_\mathrm{e}\mathbf{r}=-(e^2N_\mathrm{e}/m\omega^2)\mathbf{E}$ である．ゆえに $\mathbf{D}=\mathbf{E}+4\pi\mathbf{P}=(1-4\pi e^2N_\mathrm{e}/m\omega^2)\mathbf{E}$，すなわち

$$\varepsilon(\omega)=1-4\pi e^2N_\mathrm{e}/m\omega^2 \tag{1}$$

を得る．ここで $\omega_\mathrm{P}=[4\pi e^2N_\mathrm{e}/m]^{1/2}$ で定義されるプラズマ角振動数を用いて，

$$\varepsilon(\omega)=1-\omega_\mathrm{P}^2/\omega^2+\mathrm{O}(\omega^{-3}) \tag{2}$$

と書くのが便利である．この ω_P は，一様な正の電荷を帯びて無限に広い背景の中に置かれた，数密度が N_e の電子の集団が自然に起こしうる調和振動の角振動数を表す．さらに上の考察を少していねいにして，$\omega\to\infty$ のときの補正が ω^{-3} の程度に小さい量であることがわかるので，それを表現するために $\mathrm{O}(\omega^{-3})$ を書き加えた．

第二は，物質のなかでの電磁波の伝播に関することである．誘電率が $\varepsilon(\omega)$ で透磁率が 1 の物質の中で z 方向に進む電磁波の振幅は $\exp[\mathrm{i}(\omega/c)\varepsilon^{1/2}(\omega)z]$ の形で z に依存することは Maxwell の方程式から簡単に導ける．ここに現れる $\varepsilon^{1/2}(\omega)$ は複素数であるから，実部と虚部に分けて

$$\varepsilon^{1/2}(\omega)=n(\omega)+\mathrm{i}\kappa(\omega) \tag{3}$$

と書こう．そうすれば上の振幅は，速さ $c/n(\omega)$ で伝わる波を表す部分 $\exp[\mathrm{i}(\omega/c)n(\omega)z]$ と，減衰を表す $\exp[-(\omega/c)\kappa(\omega)z]$ の積になっている．それで $n(\omega)$ を屈折率 (index of refraction)，$\kappa(\omega)$ を消衰係数 (extinction coefficient) という．電磁波のエネルギーは振幅の 2 乗に比例するので，単位の距離毎に $\exp[-2(\omega/c)\kappa(\omega)]$ の割合で吸収される．物質が単位体積当たり N 個の，一定の種類の分子からできているとしよう．ここで「分子」というのは一般に構造単位という意味である．そのとき $2(\omega/c)\kappa(\omega)=N\sigma_{\mathrm{abs}}(\omega)$ と書けば，$\sigma_{\mathrm{abs}}(\omega)$ が分子の吸収断面積である．式 (3) の $n(\omega)$ と $\kappa(\omega)$ を光学定数と呼ぶのが伝統的であるが，ω の関数だから「定数」というのは相応しくない．光学的応答関数 (optical-response function) が適切であろうが，この表現はまだ定着していない．

第三は $\varepsilon_1(\omega)$ と $\varepsilon_2(\omega)$ の間の関係である．電場 $\mathbf{E}$ をかけたから電気変位 $\mathbf{D}$ が生じるのであるから，両方を時間の関数と見たときに電場がかかる前には電気変位はありえないという当然のこと，すなわち因果律から，次の関係式が導かれる．この導出は複素変数の関数の理論の初歩が必要であるし，紙面の都合もあるので省略して，結果だけを述べる．すなわち，

$$\varepsilon_1(\omega)-1=(2/\pi)\mathrm{P}\int \mathrm{d}u\ u\,\varepsilon_2(u)/(u^2-\omega^2) \tag{4}$$

および

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(\omega)&-4\pi\sigma(0)/\omega\\ &=-(2\,\omega/\pi)\,\mathrm{P}\int \mathrm{d}u\,[\varepsilon_1(u)-1]/(u^2-\omega^2)\end{aligned} \tag{5}$$

を Kramers–Kronig の分散関係という．式 (4) および式 (5) に現れる量はすべて実数で，積分はゼロから無限大にわたる．式 (5) に現れる $\sigma(0)$ は静電場のもとでの伝導率を表す．括弧の中の 0 は「角振動数ゼロ」の略記である．

記号 P は Cauchy の主値を示す．その意味は，式 (4) と式 (5) の右辺の積分で，変数 u の値が ω に近い領域からの寄与をどう処理するかを，次のように指定するという意味である．まず $\varDelta$ は小さな正の数として，変数 u がゼロから $\omega-\varDelta$ までの積分を $I_1(0,\omega-\varDelta)$ と書こう．変数 u が $\omega+\varDelta$ から無限大までの積分を $I_2(\omega+\varDelta,\infty)$ と書こう．この二つの積分の和 I_1+I_2 が $\varDelta\to 0$ で有限かつ確定ならば，それを Cauchy の主値という．二つの積分のそれぞれは $\varDelta\to 0$ で発散していても，和が収束していればよいのである．二つの積分で，同じ $\varDelta$ を使うことが肝要である．このように言うと，ずいぶん厄介に聞こえるかもしれないけれども，被積分関数を $u=\omega$ の近くで，適当に近似して積分を解析的に実行した結果を用いればよいので，電子計算機の計算に取り込むのは易しい．

Kramers–Kronig の分散関係は注目に値する多くの結果を含意している．まず，$\omega\to 0$ での振舞いを見よう．式 (4) の右辺で分母を展開すれば，$\varepsilon_1(0)$ を静的な（すなわち dc に対する）誘電率として，

$$\varepsilon_1(\omega)=\varepsilon_1(0)+\mathrm{O}(\omega^2) \tag{6}$$

であることがわかる．ここで $0(\omega^2)$ は ω^2 の程度の大きさの量という意味である．式 (5) からは，

$$\varepsilon_2(\omega)=4\pi\sigma(0)/\omega+\mathrm{O}(1) \tag{7}$$

であることがわかる．

もっと著しいのは，$\omega\to\infty$ の振舞いである．一般論から導いた式 (2) を複素関数の関係とみて，まず実部

$$\varepsilon_1(\omega)=1-\omega_{\mathrm{P}}{}^2/\omega^2 \tag{8}$$

を考えよう．式 (4) で $\omega\to\infty$ の極限をとったものが式 (8) と一致するためには，

$$(2/\pi)\int \mathrm{d}u\ u\,\varepsilon_2(u)=\omega_{\mathrm{P}}^2 \tag{9}$$

でなければならない．これを $\varepsilon_2(\omega)$ に対する総和則 (sum rule) という．このように $\omega\to\infty$ の極限から出てくる総和則は，Bohr の対応原理の結果と見ることもできる．

式 (2) の虚部を考えると，

$$\varepsilon_2(\omega)=\mathrm{O}(\omega^{-3}) \tag{10}$$

ということになる．式 (5) で $\omega\to\infty$ の極限をとったものが式 (10) と一致するためには，

$$\int \mathrm{d}u\ [\varepsilon_1(u)-1]=2\pi^2\sigma(0) \tag{11}$$

でなければならない．この種の総和則は式 (9) のような対応原理的な総和則よりもずっと新しくて，発見者の D. Y. Smith[6] らは慣性総和則 (inertial sum rule) と呼んでいる．

ここで「慣性」という言葉が出てくるのは，次の解釈による．電磁気学によれば，$(\mathbf{D}-\mathbf{E})/(4\pi)=\mathbf{P}$ は単位体積当たりに誘起される双極子モーメントで，分極ベクトルと呼ばれる．したがって，ω がゼロから無限大にわたる

$$P(t)=(2\pi)^{-1}\,\mathrm{Re}\int \mathrm{d}\omega(4\pi)^{-1}[\varepsilon(\omega)-1]\exp(-\mathrm{i}\omega t) \tag{12}$$

という積分は，完全に一様な角振動数分布をもつ電場，すなわち $t=0$ のときの瞬間的なパルス電場によって生じる分極の大きさを時刻 t の関数として表すものである．この式を変形して

$$P(t)=(2\pi)^{-2}\left\{\int \mathrm{d}\omega\,[\varepsilon_1(\omega)-1]\cos(\omega t)+\int \mathrm{d}\omega\,[\varepsilon_2(\omega)\sin(\omega t)+2\pi^2\sigma(0)\right\} \tag{13}$$

と書ける．積分は ω がゼロから無限大にわたる．ここで $t=0$ とおくと，$P(0)$ が求まるわけであるが，式 (11) が成り立つと $P(0)=0$ となる．すなわち，$t=0$ で分極が即座に有限な大きさになれないことを示している．さらに詳しく見ると，分極は t が小さいときに t に比例して増すことがわかる．分極を担うものが，有限な質量をもつ電子だから，この振舞いが出てくるのである．

一般に，十分弱い電磁波と物質の相互作用に関する物理量は $\varepsilon_1(\omega)$ と $\varepsilon_2(\omega)$，あるいは $n(\omega)$ と $\kappa(\omega)$ の組み合わせに帰着する．言い換えれば，光の吸収，分散，屈折，反射などの測定は，結局は $\varepsilon_1(\omega)$ と $\varepsilon_2(\omega)$ の測定である．そして，この二つの関数のうち一方が ω の値がゼロから無限大までに対してわかっていれば，原理的には分散関係によって他方が計算できるから，結局はただ一つの関数を決めることになる．

このような一般論は古くから知られているけれども，特定の物質について誘電応答関数のできる限り正しい値ををすべての角振動数に対して決めようという仕事は，1980 年頃からのことである[7, 8]．このような仕事は，放射線研究の基礎として有用であるだけでなく，物性研究の新しい視点としても有意義である．多くの物性量が多電子系の波動関数に帰着すると言われることがあるけれども，多電子系の波動関数は極めて多次元の空間の関数であって扱いが不便である．ところが近頃では，電子数にかかわらず三次元の電子密度から多くの物性量が求められるという密度関数法が広く認められてきた．誘電応答関数は電子密度とも関係があるだけでなく，電子数にかかわらず一次元の関数であって，しかも光学的測定に密接に結びついている点で注目に値する．本連載の第 7 回では「自由電子は光子の完全な吸収も放出もできない」ことを論じた．言い換えれば，光子の完全な吸収あるいは放出が起こったならば，それに関与した電子（あるいはイオンなどの荷電粒子）は，物質の中で束縛されていたに違いない．このように考えれば，光子との相互作用に関する測定が物質の電子構造を見ることになるのは，至極当然である．

文　　献

1) Y. Tabata, Y. Ito, and S. Tagawa (Eds.), *CRC Handbook of Radiation Chemistry* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991) Section I.A.3, p. 4.
2) 日本放射線化学会編，「放射線化学のすすめ．電子・イオン・光のビームがくらしを変える，産業をつくる」（学会出版センター，東京，2006）9–1 章，217 ページ．
3) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, transl. by J. B. Sykes and J. S. Bell (Pergamon Press, Oxford, 1960).
4) J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics, Third Edition* (John Wiley & Sons, New York, 1999).
5) J. Schwinger, L. L. DeRaad, Jr., K. A. Milton, and W. Tsai, *Classical Electrodynamics* (Perseus Books, Reading, MA, 1998).
6) M. Altarelli and D. Y. Smith, *Phys. Rev. B*, **9**, 1290 (1974).
7) E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, and D. Y. Smith, *Phys. Rev. B*, **22**, 1612 (1980).
8) D. Y. Smith, M. Inokuti, and W. Karstens, *Physics Essays*, **13**, 465 (2000).

〈著者の略歴〉1962 年，東京大学大学院で工学博士（応用物理）．1962～3 年，Northwestern University で短期研究員．1963 年以来，Argonne National Laboratory で研究員．1985 年以来，International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU) の委員．1996 年以来，*Journal of Applied Physics* の副編集長．専門は原子，分子物理と放射線物理．