

電気双極子による電場と放射

(廣瀬・狩野合作)

SFG 光や発光体からの光について、周期的に振動する電気双極子から発生するものとして説明する手法が広く用いられる。下で示すように、振動する双極子からの光は横方向に強く出るといふ異方性を持っているので、観測する方向によって検出する光の強度が違ってくるはずである。また、固体発光体からの光が空気中に出る際には、全反射によって外には取り出せないエネルギーが生じるであろう。以下では、これらのことも含めて、双極子輻射の概要を説明する。

SFG 光のようにコヒーレントな分極からの発光では、ビームの進行方向が Snell の法則で決まる。即ち、試料上の異なる部位に分布する分極で生成して伝播してきた電場ベクトルが重なり合うときに、振動の位相がきれいにそろった形で重なり合う点が連なる線に沿って、強い光が観測される。(それ以外の方向にも微弱な光は出ていることも忘れてはならない。) 本稿で「双極子場の異方性の影響」言う時には、光路上の各点がそれぞれの双極子に対してどのような方向にあたるかによって、光路上で重なり合う個々の電場の振幅が違っている、という事実に注目する。

また、双極子のごく近傍 (near zone) には、動径ベクトルと平行な方向に振動する電場成分 (通常の光は垂直方向に振動する) も生じる。従って、分子の周囲には (分子の線形分極を介して) 入射電場に垂直方向に振動する可視光および赤外光の電場成分が生じることになり、このような電場によって誘起される SFG 分極は、入射光の電場自体によって誘起される分極とは違ったものになるはずである。観測するスペクトルにはこのような効果がどう表れるのか、ということも検討に値するポイントである。(SFG における双極子—双極子相互作用として別途考えたことで済むように思うが・・・)

なお、参照した教科書の関係により、電磁気学の関係式で本稿が用いる単位系は、cgs Gauss 系である。

1. 双極子からの光の電場

以下では、J. D. Jackson, “Classical Electrodynamics”, Wiley, 2nd Ed. 1975 の 9 章の記述を下敷きにして議論を進める。(次の 1.1 節は、一般的な電磁気学のおさらい色が強いので、とばして 1.2 節から読んで差し支えない。)

1.1 Fields and Radiation of a Localized Oscillating Source (上記教科書の Sec. 9.1 から抜粋)

ある限られた領域の内部でサイン波的な振動をする (to vary sinusoidally) 電荷または電流 (localized system) があるとして、それを下のように表そう。

$$\begin{aligned}\rho(x,t) &= \rho(x)e^{-i\omega t} \\ J(x,t) &= J(x)e^{-i\omega t}\end{aligned}\tag{1.1}$$

ここでは、実数部分が物理量に対応すると定義する。これは、複素共役との和の 1/2 を物理量とするとい

うことと同じである。

Lorentz gauge のもとでは、境界面がないときのベクトルポテンシャル $A(x, t)$ が下式で与えられることが上記教科書の 6章に示されている。

$$A(x, t) = \frac{1}{c} \int d^3x' \int dt' \frac{\mathbf{J}(x', t')}{|x-x'|} \delta(t' + \frac{|x-x'|}{c} - t) \quad (1.2)$$

(6章の記述より) Lorentz gauge とは、ベクトルポテンシャル A とスカラーポテンシャル Φ に対して下のような関係を設けることを言う。系内に電荷や電流のような sources がある時に有用な手法である。Sources がない場合には Coulomb gauge が有用である。

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0 \quad (\text{Lorentz condition})$$

このときには、下の関係式が成立する。

$$\nabla^2 \Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = -4\pi\rho$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times (\mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}) = 0, \quad \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \Phi$$

\mathbf{E} : 電場 \mathbf{B} : 磁気誘導 (magnetic induction \mathbf{H} を考慮しないときには磁場とも呼ばれる)、 $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$: 電気変位 (electric displacement)、 $\mu \mathbf{H} = \mathbf{B}$: 磁場

電磁気学の基本方程式

クーロンの法則 $\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho$

アンペールの法則 $\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J}$

ファラデーの法則 $\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$

単磁子不在則 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$

マクスウェル方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

マクスウェル方程式では、一般化された電流 $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J} + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ が導入される。

いずれにしる、(1.1) 式が成立するときのベクトルポテンシャルは下で与えられる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{c} \int \mathbf{J}(\mathbf{x}') \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} d^3x' \quad (1.3)$$

これより、source の外部に生じる磁場と電場は下のように表される。

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{E} = \frac{i}{k} \nabla \times \mathbf{B} \quad (1.5)$$

source から r だけ離れた位置の電場の様子は、source の領域のサイズ d と波長 $\lambda = 2\pi c/\omega$ をパラメータとして次のように分類される。

near (static) zone: $d \ll r \ll \lambda$	場は radial component を持つ。
intermediate (induction) zone: $d \ll r \sim \lambda$	場は、上と下の中間的な様相を呈する。
far (radiation) zone: $d \ll \lambda \ll r$	場は、動径ベクトルと直交し、 r^{-1} に比例して変化する。

ちなみに、代表的な分子の寸法は 1 nm 程度であるから、これは d と同程度、 λ の 1/100 程度と見なして良いであろう。よって、1 個の分子から見て、near zone および intermediate zone にある分子の数はかなりの数に上るであろう。そうすると、その分子は、近傍の分子に生じる分極から来る near zone および intermediate zone 性の電場が無視できないことになる。

1.2 Electric Dipole Fields and Radiation (上記教科書の Sec. 9.2 から抜粋)

source の外側のベクトルポテンシャルは、 r のべきで展開した第 1 項までを取ると下のようになる。

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = \frac{e^{ikr}}{cr} \int \mathbf{J}(\mathbf{x}') d^3x' \quad (1.6)$$

左辺の部分積分を実行した上で $i\omega \mathbf{p} = \nabla \cdot \mathbf{J}$ の関係を使い、電気双極子 \mathbf{p} を下式のように定義する。

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -ik\mathbf{p} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.7)$$

$$\mathbf{p} = \int \mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}') d^3x' \quad (1.8)$$

(1.4)、(1.5)、(1.7) 式により、この双極子が作る電場と磁場 (双極子場) は下で与えられる。

$$\mathbf{B} = k^2 \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{ikr}\right) (\mathbf{n} \times \mathbf{p})$$

$$\mathbf{E} = k^2 \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} + e^{ikr} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}\right) [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \quad (1.9)$$

far zone では、下の近似が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \\ \mathbf{E} &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} = \mathbf{B} \times \mathbf{n} \end{aligned} \quad (1.10)$$

near zone では、下の近似が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= ik \frac{1}{r^2} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \\ \mathbf{E} &= e^{ikr} \frac{1}{r^3} [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \end{aligned} \quad (1.11)$$

near zone における電場の表式は、振動していない永久双極子が近傍に作る電場の表式と同じである。また、 $kr \ll 1$ のときには磁場の大きさを無視することができる。

1.3 注目したい点

ベクトル積の公式 $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) \mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \mathbf{c}$ を使って (1.9) 式を書き変えると下のようになり、電場は動径方向に振動する成分と双極子と平行な方向に振動する成分とから成ることがわかる。(よって、双極子電場は動径と双極子が作る平面の上にある。)

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= k^2 \frac{e^{ikr}}{r} [-(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) \mathbf{n} + \mathbf{p}] + e^{ikr} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \\ &= e^{ikr} \left[\left(\frac{3}{r^3} - \frac{3ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) + \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{ik}{r^2} + \frac{k^2}{r} \right) \mathbf{p} \right] \\ &= e^{ikr} \left[p \cos \theta \left(\frac{3}{r^3} - \frac{3ik}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) \mathbf{n} + \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{ik}{r^2} + \frac{k^2}{r} \right) \mathbf{p} \right] \end{aligned} \quad (1.12a)$$

双極子を動径方向に平行な成分と垂直な成分に分けて、 $\mathbf{p} = p \cos \theta \mathbf{n} + p \sin \theta \mathbf{n}_\perp$ と表すと下式を得る。

$$\mathbf{E} = e^{ikr} \left[p \cos \theta \left(\frac{2}{r^3} - \frac{2ik}{r^2} \right) \mathbf{n} + p \sin \theta \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{ik}{r^2} + \frac{k^2}{r} \right) \mathbf{n}_\perp \right] \quad (1.12b)$$

これより、far zone では \mathbf{n}_\perp 成分が dominant であるが near zone では両方の成分が存在し、2つの成分の相対的な大きさは方位角 θ に依存することがわかる。上の結果から導かれる主要なポイントを整理しておこう。

(1) 下で示すように、双極子放射のうちで near zone 電場の時間平均パワーはゼロである。しかし、その電場によって誘起される双極子からの電場は far zone 成分を持つから、near field に起因するエネルギーの散逸も2次的には存在することになる。

(2) 双極子のすぐ上とすぐ下には双極子と同じ方向に振動する振動電場が生じる。この動径方向と平行な電場が誘起する双極子の挙動は・・・。

(3) 分極がコヒーレントなときには、運動量保存則（一般化されたSnellの法則）に従う方向に光が放射される。しかし、ベクトル和を取るべき各部位からの光の振幅は方位角によって違っている。保存則から外れた方向には光が放出されないのか、それとも散乱光程度のエネルギーは放出されるのか、一考の価値がある。（光素片のベクトル和で生き残る分が放射されると言えそうな気がする。）

2. 双極子から放射される光の強度分布

双極子から放射される電磁波のパワーを見てみよう。下式は、放射される電磁波の単位立体角当たりのパワーを表す一般式である。

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}[r^2 \mathbf{n} \cdot \mathbf{E} \times \mathbf{B}^*] \quad (2.1)$$

双極子場のパワーは、上式に (1.8) 式を代入して下式が得られる。

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} r^2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{k^2}{r^2} \left(1 + \frac{1}{ikr} \right) [(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}^*) - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}^*)] + \frac{k^2}{r} \left(\frac{ik}{r^2} - \frac{1}{ikr^4} \right) [(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}^*) - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}^*)] \right\}$$

右辺の左半分は far zone の電場による項、右半分は near zone の電場による項であるが、後者は純虚数である。上の結果は、near zone の電場を与える項は、たとえ吸収があって分極が複素数になったとしても（吸収があると (1.12) 式の右辺に純虚数が加わるが）、放射パワーに対しては寄与しないことを示している。

また、 $[(\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}^*) - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{p})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}^*)] = p^2(1 - \cos^2\theta) = p^2 \sin^2\theta$ であるから、

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{c}{8\pi} k^2 p^2 \sin^2\theta \quad (2.2)$$

これは、双極子と垂直な方向への放射が最大で、双極子の延長線方向には光が放射されないことを示している。

球座標系で $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ とおけば、トータルパワーは次のようになる。

$$P = \frac{c}{8\pi} k^2 p^2 \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin^2\theta = \frac{c}{3} k^2 p^2 \quad (2.3)$$

$$dP = \frac{3}{8\pi} P \sin^2\theta d\Omega \quad (2.4)$$

また、双極子から動径 r 、方位角 θ の点での単位面積当たりのパワーは $\frac{3}{8\pi r^2} P \sin^2\theta$ である。

3. 双極子の界面配向と自然放出による発光の入射角

励起分子からの発光を、対応する光学遷移の遷移モーメントの行列要素と同じ大きさを持つ振動双極子（あるいは各部位の体積素片における分極）による双極子放射であるとして、その挙動を調べてみよう。発光子は平らな界面を持つ媒質の中に埋め込まれているとして、界面から外部に出てくる光について考えることにする。外部に出てくる直前の界面直下での光をまず考えることにして、次の定義に基づいて議論を進める。

座標系：界面内向きの法線を Z 軸、双極子の界面への射影を X 軸に取る。

双極子の位置と配向：双極子は界面から深さ h の点に置かれているとし、双極子が界面と平行になっているときを基準にして、面に対してなす角を α とする。（内向き法線からの傾き角は $\pi/2 + \alpha$ である。）

考える放射：XY 面（界面）を透過して出てくる光について考えることとし、すべての方向についてその方向と Z 軸の間の角「入射角」およびその方向と「 p 軸」がなす角 β を（透過する直前の位置で）求める。

双極子からの放射は、双極子に関して軸対称である。しかし、双極子に対して同じ方位角で出る光も界面への入射角は違っている。この入射角を次のように求めてやる。

一般に、あるベクトル r を Z 軸のまわりに ϕ だけ回転して得られるベクトル r' の座標成分は下式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} r'_x \\ r'_y \\ r'_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix}$$

界面に対して角 α の向きを取っている双極子から方位角 β で出てくる光のうちで、XZ 面からの面外角（双極子軸まわりの回転）が ϕ で出てくる光の方向の単位ベクトルを n とし、これを Z 軸方向の単位ベクトル n_z からの座標回転を積み重ねる操作で求めると、次のようになる。

$$n = R_Y(\alpha) R_X(\phi) R_Y(\pi/2) R_Y(\beta) n_z$$

即ち、

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -\sin\alpha \sin\beta \cos\phi + \cos\alpha \cos\beta \\ \sin\beta \sin\phi \\ -\cos\alpha \sin\beta \cos\phi - \sin\alpha \cos\beta \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

外に出て行く光の方向の単位ベクトルは負の z 成分を持たなければならない ($n_z < 0$)。そして、この n_z の値の逆符号を取ったものは界面への入射角 θ_m の余弦になっている。即ち、

$$\cos\theta_m = -n_z = -\cos\alpha \sin\beta \cos\phi + \sin\alpha \cos\beta \quad (3.2)$$

($\cos\theta_m > 0$ 、即ち $-\pi/2 < \theta_m < \pi/2$ であることが、光が界面から外に出るための第1の条件である。) α 、 β 、 ϕ の変域は； $\alpha = 0 \sim \pi$ 、 $\beta = 0 \sim \pi$ 、 $\phi = 0 \sim 2\pi$ である。

双極子は界面から深さ h の所にあるから、光が界面に到達するまでの距離は $h/\cos\theta_m$ である。よって、界面直下での単位面積当たりのパワーは $\frac{3}{8\pi} \sin^2\beta \frac{1}{(\frac{h}{\cos\theta_m})^2} P$ であるが、界面上でこの点の周り

に取った微小角 $d\beta d\phi$ が作る面素の面積が $(\frac{h}{\cos\theta_m})^2 \sin\beta d\beta d\phi$ であることより、

$$dP = \frac{3}{8\pi} \sin^3\beta d\beta d\phi \quad (3.3)$$

となる。

$n_1 < n_m$ の時には、入射角が大きくなると全反射が起こる。即ち、 $\theta_m > \theta_m^* = \sin^{-1}(n_1/n_m)$ となる入射角で界面に達する光は全反射されて内部に閉じこめられる。即ち、 $-\theta_m^* < \theta_m < \theta_m^*$ であることが、光が界面から外に出てくるための第2の条件である。

また、Fresnel 係数として与えられる振幅反射率 r_{m1} および振幅透過率 t_{m1} に対して、パワー反射率 R とパワー透過率 T は $R = n_m \cos\theta_m |r_{m1}|^2$ 、 $T = n_1 \cos\theta_1 |t_{m1}|^2$ である。よって、パワー透過率を屈折率と入射角を使って書き下すと、

$$T_s = \frac{4n_1 n_m^2 \cos\theta_1 \cos\theta_m^2}{(n_1 \cos\theta_1 + n_m \cos\theta_m)^2} = \frac{4n_1 \cos\theta_1}{(1 + \frac{n_1 \cos\theta_1}{n_m \cos\theta_m})^2} \quad (3.4a)$$

$$T_p = \frac{4n_1 n_m^2 \cos\theta_1 \cos\theta_m^2}{(n_1 \cos\theta_m + n_m \cos\theta_1)^2} = \frac{4n_1 \cos\theta_1}{(\frac{n_1}{n_m} + \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_m})^2} \quad (3.4b)$$

となる。(下付きの s と p は偏光特性を表す。)

よって、電気双極子が発する光が媒質 1 側に出てくるときに、次のようなプロセスを経ている。

- (1) 関係式 $\cos\theta_m = -n_z = \cos\alpha \sin\beta \cos\phi + \sin\alpha \cos\beta$ において、界面への入射角 θ_m が $-\theta_m^* < \theta_m < \theta_m^*$ を満足する光だけが界面から外に出てくる。
- (2) 光のパワーは、上を満足するような β と ϕ に対して、(3.3) 式と (3.4) 式を掛けたものについて積分したものである。
- (3) 双極子の配向 α に分布がある場合には、それぞれの α について上の条件を付けた上で、総和を求める必要がある。

以上のことを行って、層の内部で放出される光のエネルギーのうちでどの程度が外部に取り出せるかを見積もってみたいが、現段階ではそこまで至っていない。(固体発光板の効率に効いてくることになるはずだが。)

4. 界面に対する双極子の配向とSFG光の光路

3節で検討したのは、双極子が2次元的には等方的に光を出すとした場合の定式である。本節では、SFG発光のように、分極がコヒーレントであるために光が集中する方向が予め決まっている場合について考えてみよう。

ここでは、X軸を「入射面」内、即ちSFG光の進行方向の界面への射影に沿って取る。観測方向に出る光が膜内部でZ軸となす角を θ_m とする。双極子の配向は上と同じくXY面に対して α 、X軸からの回転角(厳密にはXY面への射影がX軸となす角)を ϕ と置こう。

ここで必要なのは、双極子と観測方向がなす角である。この角は、観測方向の単位ベクトルと双極子方向の単位ベクトルの内積で与えられる。

観測方向の単位ベクトル \mathbf{n}_{obs} は次のように表される。

$$\mathbf{n}_{obs} = \begin{pmatrix} \sin\theta_m \\ 0 \\ \cos\theta_m \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

一方、双極子ベクトルに乗った単位ベクトル \mathbf{n}_p は、Z軸方向の単位ベクトルの回転操作で作ってやると、次のようになる。

$$\mathbf{n}_p = R_z(\phi)R_y\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha\cos\phi \\ \cos\alpha\sin\phi \\ \sin\alpha \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

よって、

$$\cos\beta = (\mathbf{n}_{obs} \cdot \mathbf{n}_p) = \cos\alpha \cos\phi \sin\theta_m - \sin\phi \cos\theta_m \quad (4.3)$$

である。SFG 分極の面外角 α や面内配向 ϕ によって双極子放射の方位角 β が決まってくる。

光路上で積み重ねるべき各発光点からの電場ベクトルの振幅は、この β によって導入される係数 $\sin\beta$ を付けたものになる。よって、所定の θ_m と α に対して (4.3) 式を満足する角 β と角 ϕ の組について、(1.10) 式あるいは (1.12) 式の θ を β で置き換えて β について積分を取ったものが、トータルの電場振幅になる。

SFG に関する詳細な議論は、ファイル「膜からの SFG」を参照されたい。