

博士論文

擬二次元人工キラル構造における旋光性

2008年8月

東京大学大学院工学系研究科  
物理工学専攻

小西 邦昭



# 目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>4</b>
1.1 人工構造による光波操作	4
1.2 人工構造と非局所的光学応答	8
1.3 擬二次元人工キラルナノ構造における旋光性	9
1.4 本研究の目的	10
1.5 本論文の構成	11
<b>第 2 章 旋光性理論</b>	<b>12</b>
2.1 旋光性とは	12
2.1.1 自然光学活性と磁気光学活性	12
2.1.2 円偏光と光学活性	12
2.2 螺旋分子モデルによる説明	14
2.3 空間分散効果と旋光性	16
2.4 ミクロスコピックな視点からの旋光性の導出	20
2.4.1 荷電粒子と電磁場との相互作用ハミルトニアン	20
2.4.2 電磁波中における電気磁気多重極モーメント	21
2.4.3 電磁場中の分子	23
2.4.4 共鳴周波数近傍の電磁場中の分子	29
2.4.5 旋光性の導出	30
2.5 光学応答と物質の対称性	35
2.5.1 ベクトルに対する空間反転操作と時間反転操作	35
2.5.2 空間反転操作と時間反転操作に対するテンソルの対称性	36
2.5.3 Neumann の原理	36
2.5.4 物質の対称性とテンソル成分	37
2.5.5 光学活性とキラリティ	40
2.6 二つの考え方の等価性	41
<b>第 3 章 金属及び誘電体周期構造における電磁波の局在モード</b>	<b>42</b>
3.1 表面局在モード	42
3.2 導波路モードの分散関係	46
<b>第 4 章 実験方法</b>	<b>51</b>
4.1 円偏光変調法を用いた偏光測定	51
4.1.1 光弾性変調器	51

4.1.2	定性的な原理説明 . . . . .	51
4.1.3	検出信号強度と偏光回転角および楕円率角の関係 . . . . .	52
4.1.4	較正係数の求め方 . . . . .	53
4.1.5	円偏光変調法を用いた偏光測定系 . . . . .	55
4.2	透過率測定 . . . . .	57
4.3	FMM を用いた数値計算 . . . . .	58
<b>第 5 章</b>	<b>金属擬二次元人工キラルナノ構造における巨大旋光性の発現メカニズム</b>	<b>61</b>
5.1	試料構造 . . . . .	61
5.2	擬二次元人工キラル構造のゼロ次透過光スペクトルの測定と解析 . . . . .	62
5.2.1	面内異方性を有する擬二次元キラル構造の入射角依存性 . . . . .	62
5.2.2	垂直入射配置の決定方法 . . . . .	65
5.2.3	垂直入射スペクトル . . . . .	68
5.2.4	スペクトルの入射角依存性 . . . . .	70
5.3	数値計算による局所電場の解析 . . . . .	73
5.3.1	FMM 法を用いた数値計算による実験結果の再現 . . . . .	73
5.3.2	金属界面における局在電場分布と非局所的相互作用エネルギー . . . . .	74
5.4	微視的旋光性理論との対応 . . . . .	80
<b>第 6 章</b>	<b>誘電体キラルフォトリック結晶による巨大旋光性の実現</b>	<b>84</b>
6.1	誘電体キラル構造を用いた偏光操作に関するこれまでの研究 . . . . .	84
6.2	試料構造 . . . . .	84
6.3	垂直入射スペクトル . . . . .	86
6.4	スペクトルの入射角依存性 . . . . .	89
6.5	数値計算結果との比較 . . . . .	91
<b>第 7 章</b>	<b>GaAs 半導体キラルフォトリック結晶における通信波長帯での巨大旋光性</b>	<b>93</b>
7.1	試料の設計と構造 . . . . .	93
7.2	垂直入射スペクトル . . . . .	94
7.3	スペクトルの入射角依存性 . . . . .	96
7.4	スペクトルの周期依存性およびキラル層厚依存性 . . . . .	98
7.5	円偏光透過率による解析 . . . . .	100
<b>第 8 章</b>	<b>まとめと展望</b>	<b>103</b>
<b>付 録 A</b>	<b>左手系物質における負の屈折現象</b>	<b>106</b>
<b>付 録 B</b>	<b>ベクトルポテンシャルの展開</b>	<b>109</b>
<b>付 録 C</b>	<b>電気四重極子分極を考慮した <math>D</math> の表式の導出</b>	<b>111</b>
<b>付 録 D</b>	<b>円偏光変調分光法における検出信号の各変調周波数成分と偏光回転角との関係式の導出</b>	<b>115</b>

付 録 E 二軸異方性キラル物質に対する斜入射時の偏光回転角の表式の導出	119
付 録 F 金属界面局在電場から非局所的相互作用エネルギーを求める計算	124
参考文献	125
研究発表リスト	130
謝辞	133

# 第1章 序論

物質の形状 (モルフォロジー) を制御することによって光機能を実現する試みは、レンズからフォトニック結晶まで広く行われており、様々な光学素子の実現につながっている。近年、微細加工技術が飛躍的に進歩したことによって、光の波長以下の人工構造が作製可能になり、これによってこれまで所与の物質固有の定数と考えられていた屈折率などの光学定数を設計、制御し、人工的な光学材料を創り出すことが可能となった。さらに、負の屈折率を持つ媒質など、自然界の物質にない光学特性を持つ人工物質も実現され、これを用いた新しい光制御手法の検討が進むなど、光学は新たな展開を迎えている。本研究では、新たにキラリティーの概念を導入した擬二次元の人工構造に着目し、自然界にある物質の旋光性よりはるかに大きな巨大旋光性を実現する方法について研究を行った。

本章では、これまでに行われてきた人工構造による光波制御の研究について背景を概説し、次に擬二次元人工キラルナノ構造の研究について説明する。続いて本論文の目的と構成について述べる。

## 1.1 人工構造による光波操作

物質中における光の伝播は、物質中における巨視的 Maxwell 方程式と、構成方程式 (constitutive equations) によって記述される。

真空中に存在する電荷によって生じる場の変化の空間的分布が電磁場であり、その性質は、電場  $\mathbf{E}$  と磁束密度  $\mathbf{B}$  という二つのベクトル量で記述される。さらに、物質に対する電磁場の影響を記述するために、電磁場によって誘起される三つのベクトル量、電流密度  $\mathbf{j}$ 、電束密度  $\mathbf{D}$ 、磁場  $\mathbf{H}$  を導入する。これら5つのベクトル量の空間及び時間微分を関連づける方程式が、物質中における巨視的 Maxwell 方程式であり、次のように書ける。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \quad (1.4)$$

ここで、 $\rho$  は真電荷の密度である。

これらのベクトル量を一意に決めるためには、電磁場中における物質の応答を記述する関係式を考える必要がある。均一かつ等方的な静止している物質においては、これらのベクトル量の間に次のような構成方程式が成り立つと考える。

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (1.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (1.6)$$

ここで、比例定数  $\epsilon$ 、 $\mu$  はそれぞれ物質の誘電率、透磁率である。構成方程式は現象論的に与えられた式であって、 $\epsilon$ 、 $\mu$  の微視的な起源を探るのは電磁気学ではなく物性論の範疇の問題となる。光と物質の相互作用を考慮した運動方程式を調べることによって明らかになる、光に対する物質の応答は、(1.1)~(1.6) の方程式の中で、構成方程式の  $\epsilon$  及び  $\mu$  の値として反映されることになる。

これまで、 $\epsilon$ 、 $\mu$  の値は、それぞれの物質に固有のものであると考えられてきた。この場合、所望の光学定数を有する材料を得るための方法は、主に化学的手法を用いて新たな結晶や分子を合成することが、その唯一の方法となる。その場合、実現できる  $\epsilon$ 、 $\mu$  の値は、現在の材料科学で合成可能な物質の有する  $\epsilon$ 、 $\mu$  の値に制限されてしまう。

もちろん、 $\epsilon$ 、 $\mu$  が同じ物質を用いても、様々な光波制御は可能である。古くはレンズ、プリズム、近年では光ファイバーといった重要な光学素子は、ガラス等の共通の物質を用いて、その形状を変化させ、目的に応じて物質界面における境界条件を適切にコントロールすることで、光の伝播特性を制御することを可能にしている。しかし、もし  $\epsilon$ 、 $\mu$  の値を自由に設計できるようになれば、後に説明するように、これまでに存在しない新しい光波制御素子が実現可能になってくる。

近年、物質固有の定数と思われていた  $\epsilon$ 、 $\mu$  を、人工構造を用いて人為的に変化させることが可能であることが明らかになってきた。これは、電子デバイスの微細化の要請に牽引された微細加工技術の飛躍的進歩に負うところが大きい。例えば、2008年の時点で、DRAMのゲート幅として線幅 60nm を切るリソグラフィ加工性能が要求されている [1]。これは、現在のリソグラフィ技術を用いることによって、すでに可視光の波長より十分小さい人工構造を作製することが可能であることを意味する。このように、電磁波の波長と同程度以下の構造体に対して光が入射した場合、光はその人工構造を構成する物質の本来の  $\epsilon$ 、 $\mu$  ではなく、その構造全体で平均化された値としての実効的な物質定数  $\epsilon_{\text{eff}}$ 、 $\mu_{\text{eff}}$  を感じるようになる。この  $\epsilon_{\text{eff}}$ 、 $\mu_{\text{eff}}$  は、その人工構造のモルフロジーに大きく依存し、適当な設計を行うことで、 $\epsilon_{\text{eff}}$ 、 $\mu_{\text{eff}}$  を自在に変化させることが可能となる。この、よく知られた物質を用いながらもその加工形状によって (人工) 物質の誘電率、透磁率をコントロールするという概念は、これまでの、新しい物質を合成することによって誘電率、透磁率をコントロールするという手法とは大きく異なるものであると言える。

このような人工構造による物質定数の制御の可能性は、1990年代後半における Pendry らの提案によって注目されるようになった [2][3][4]。彼らはまず、図 1.1(a) に示す金属細線構造において、実効的な電荷密度が減少すること及びインダクタンスの増大によって光学応答における金属中の電子の有効質量が増大するとみなせることを示し、実効的なプラズマ周波数をマイクロ波領域にまで低減させることが可能であることを示した [5][6]。透磁率に関しては、平均のとり方が磁場と磁束密度で同じであるならば透磁率は1のままになってしまう。しかしながら積分形の Maxwell 方程式は、磁場に対しては線積分、磁束密度に対しては面積分を用いて記述されるため、平均化の操作もそれぞれ線積分、面積分の値に対して行うべきであり、この場合に得られる実効透磁率の値は、不均一な構造の場合であるほど1からずれるということを Pendry らは指摘した [7]。そして、図 1.1(b) に示すような L-C 共振回路として動作する Split ring resonator(SRR) 構造を用いることによって、有限周波数において誘導電流による磁気共鳴が生じ、実効的な透磁率が負の値をとる周波数領域が出現することを明らかにした [8]。金属のプラズマ周波数以下では誘電率が

負となる領域があることはよく知られているが、透磁率が負の値をとる物質は、通常では自然界には存在しないため、人工構造による負の透磁率の実現可能性の提起は非常に重要であった。なお、このような自然界の物質では有り得ない波長域での磁気共鳴を伴う人工物質は現在ではメタマテリアル (Metamaterial) と呼ばれている。

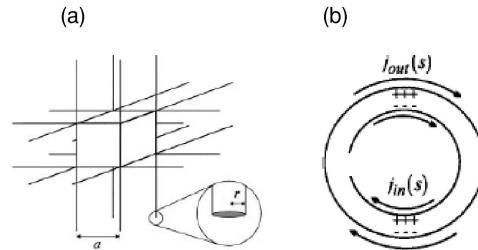


図 1.1: Pendry の提案した (a) 金属細線構造 [5] (b)SRR 構造 [8]

このような誘電率、透磁率がともに負の領域においては、物質は負の屈折率を有していると考えることができ、電磁波の伝播が興味深い振る舞いを示すことは、1960年代に Veselago によって最初に指摘された [9][10]。この領域においては、図 1.2 に示すように、電磁波の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  と電磁波のエネルギーの流れを示すポインティングベクトル  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  の符号が逆になる。そのため、誘電率と透磁率が両方とも負になる物質は左手系物質 (Left-handed material) と呼ばれる。また、真空中から左手系物質に電磁波が入射すると、図 1.3 に示すように通常とは逆の方向に屈折する。この現象は負の屈折現象と呼ばれる<sup>1</sup>。

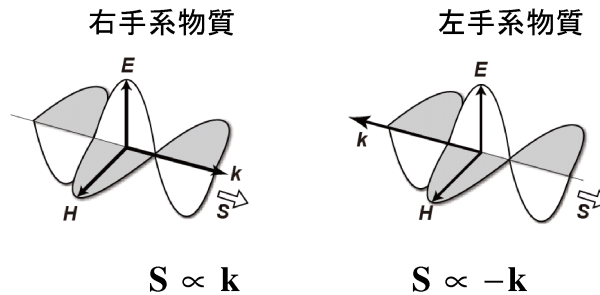


図 1.2: 左手系物質におけるポインティングベクトルと波数ベクトルの関係

Pendry らの提案に従った金属細線構造と SRR 構造の両方から成る左手系物質の作製および負の屈折現象の観測は、Smith らによってマイクロ波領域において初めて行われた [11][12]。この実験的検証を契機として、構造の簡略化を伴いつつ応答周波数の短波長化が進められ [13][14][15][16][17]、2007年、Wegener らのグループにより図 1.4(a)(b) に示すダブルフィッシュネット構造を用いた可視光域 (780nm) における負の屈折率の実現が報告されるに至った (図 1.4(c)) [18]。なお、可視光領域以下の波長においては、金属固有のプラズマ共鳴の影響で負の屈折率の実現が困難になることが指摘されている [19]。また、左手

<sup>1</sup>詳細は付録 A 参照。



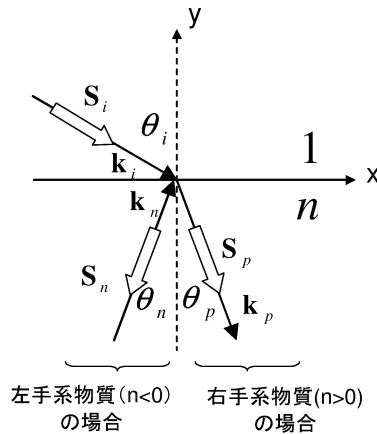


図 1.3: 左手系物質における負の屈折現象  $\mathbf{k}, \mathbf{S}$  はそれぞれ波数ベクトル、ポインティングベクトルを表し、 $\theta$  は入射角及び屈折角を表す。添字の  $i, p, n$  はそれぞれ入射光、右手系物質の場合の透過光、左手系物質の場合の透過光を表す。

系メタマテリアルの研究は、リソグラフィを用いた試料作製の容易さからそのほとんどが二次元構造を対象として行われてきたが、近年、三次元メタマテリアルの実現に向けた試みが報告され始めている [20][21][22]。

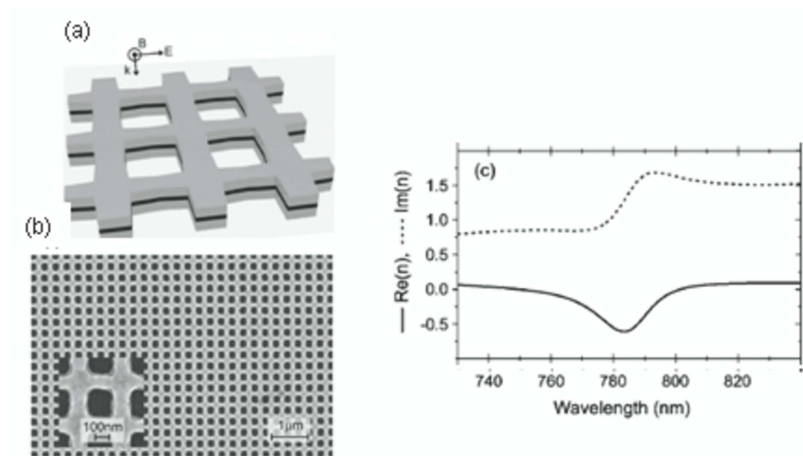


図 1.4: (a) ダブルフィッシュネット構造メタマテリアルの模式図 (b) 上面 SEM 画像 (c) 屈折率スペクトル [18]

この左手系メタマテリアルは、負の屈折率のような自然界に存在する物質では起こりえない新奇現象をもたらすということに対する物理的な興味のみではなく、回折限界を超えた結像を可能にするパーフェクトレンズ [9][23] や、物体による電磁波の散乱の効果を完全に補償する透明マント (cloaking)[24][25] といった、これまでにない新しい電磁波制御素子としての応用も期待されている。

## 1.2 人工構造と非局所的光学応答

前節で述べたメタマテリアルに関する研究は、(1.5)(1.6)の形で表される $\epsilon$ 、 $\mu$ を制御するという試みである。ここで、(1.5)(1.6)は $\mathbf{r}$ を位置ベクトルとして、

$$D_i(\mathbf{r}) = \epsilon_{ik} E_k(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

$$B_i(\mathbf{r}) = \mu_{ik} H_k(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

と書くことができる。この式から明らかなように、 $\epsilon$ 、 $\mu$ は、同じ空間座標における電場および磁場の応答のみによって物質の応答が決まるという局所的光学応答を記述する係数である。一方、実際の物質中においては、次章で詳細に述べるように、局所的光学応答のみならず周囲の場の情報も含めて決定される非局所的光学応答も存在する。非局所的光学応答を考慮した場合、上式は次のように書きかえられる。

$$D_i(\mathbf{r}) = \epsilon_{ik} E_k(\mathbf{r}) + \gamma_{ijk} \frac{\partial E_j(\mathbf{r})}{\partial r_k} + \dots \quad (1.9)$$

$$B_i(\mathbf{r}) = \mu_{ik} H_k(\mathbf{r}) + \eta_{ijk} \frac{\partial H_j(\mathbf{r})}{\partial r_k} + \dots \quad (1.10)$$

この右辺第二項以下が非局所的光学応答を表す項である。非局所的光学応答は、旋光性や磁気カイラル効果といった、波数ベクトルに依存する興味深い光学応答をもたらす起源となるが [36]、これは鏡映対称性を持たないキラル物質でのみ観測され<sup>2</sup>、かつ自然界にある物質ではその効果が非常に小さい。

これまでのメタマテリアルの研究は、(1.9)(1.10)の第一項に相当する局所的光学応答の制御をねらいとしたものがほとんどである。次のステップとして、人工構造を用いた非局所的光学応答の増大と制御を実現することは、光波制御の自由度をさらに増大させるために重要な課題であると言える。

また、キラリティーを有する人工物質を用いた光波操作は、前述のメタマテリアルを用いた誘電率及び透過率の制御と無関係ではない。Landau が指摘しているように、非局所的光学応答が発現するような物質においては、たとえ光の周波数領域においても、 $\mu = 1$ という前提は成立しなくなる [37]。これは、次章で説明するように、キラル構造は振動電場が磁場の変化を誘起し、振動磁場が電場の変化を誘起するような機構を兼ね備えているためである。このことは、非局所的光学応答のコントロールが、Pendry が最初に提案した電場の応答と磁場の応答を別々の共鳴構造で制御するという考え方とは異なる考え方に基づいた、光の周波数領域における誘電率及び透磁率の制御手法となりうることを示唆している。この点に関しては Pendry 自身が、dipole 共鳴を有するキラル物質においては左右偏光に対する分散関係が異なり、左右円偏光のどちらか一方の偏光に対して

$$\frac{\omega}{k} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial k} < 0 \quad (1.11)$$

となる周波数領域  $\omega_1 < \omega < \omega_2$  が存在する、すなわち負の屈折現象が観測されてもよいことを指摘している (図 1.5)[26]。

<sup>2</sup>2.5.5 参照。

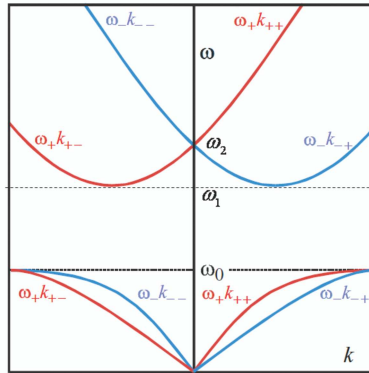


図 1.5: dipole 共鳴を有するキラル物質の分散関係

### 1.3 擬二次元人工キラルナノ構造における旋光性

これまでに、擬二次元人工キラルナノ構造における偏光回転に関する研究がいくつかのグループから報告されている。Papakostas らは、キラリティーを有する単位構造を  $4\mu\text{m}$  の周期で二次元的に並べた回折格子を Si 基板上の金薄膜を用いて作製し、その回折光における偏光変化が構造のキラリティーに依存して反転することを見出した [27]。彼らは、これが二次元キラリティーによる偏光変化であると解釈し、磁場が存在しない環境において時間反転対称性が破られている光学応答が観測されたと主張した [28]。しかしながら、この主張は Maxwell 方程式の時間反転対称性に明らかに矛盾している。その後、Vallius らは、透明なシリカ基板上に、 $100\text{nm}$  程度の金属薄膜を用いて  $500\text{nm}$  周期のキラルナノ構造を作製し、そのゼロ次透過光において、キラリティーに依存する偏光変化が観測されることを報告した [29]。続いて Gonokami らは、Vallius らの用いた試料と同様の構造を用いて、ゼロ次透過光における偏光回転角および楕円率角の入射偏光に依存しない成分についてのスペクトル測定を行い (図 1.6)、そのスペクトルの入射方向依存性を測定した [30]。その結果、偏光回転スペクトルは、空気側から入射した場合と基板側から入射した場合とで一致する、すなわち相反性を有するものであることが明らかになった。これは、このゼロ次透過光における偏光変化は、二次元キラリティーによるものではなく、通常の三次元キラリティーによるものであることを意味している。この三次元キラリティーは、基板の存在によって光の進行方向の対称性が破られていることによってもたらされるものである。Gonokami らのスペクトル測定の結果観測された最大の旋光能は  $2 \times 10^4 \text{deg./mm}$  であり、自然界に存在する代表的な旋光性物質である水晶と比べた場合、その 1000 倍以上という巨大な旋光性を金属擬二次元キラルナノ構造が有していることが明らかになった。

最近では、構造を二層化することによって、金属擬二次元キラルナノ構造の旋光能が大きく増大されることが、複数のグループから報告されている [34][35]。

また、金属ではなく、誘電体を用いて作製した二次元キラル構造を用いた偏光操作の試みも少数ながら報告されている。Zhang らは、誘電体キラルナノ構造の回折光において、キラリティーに依存した偏光変化が観測されることを報告している [85][86][87]。しかしながらここでは、ゼロ次の透過光および反射光においては偏光変化は観測されないと結論づけられている。一方、Bai らは、数値計算を用いて、ゼロ次透過光においても大きな偏光

変化が生じうることを確認しており、Zhang らの実験においてゼロ次透過光で偏光回転が観測されなかった理由として、構造の周期が長すぎたことを指摘している [88]。誘電体擬二次元キラルナノ構造における、波数ベクトルの変化を伴わないゼロ次透過光における旋光性の有無については、その議論に決着がついていないのが現状である。

偏光操作技術は、量子情報技術 [31][32] や、次世代超高速光通信技術 [33] の実現に向けて、今後さらにその重要性が増すことが予想される。しかしながら、実際に実用化されている偏光制御素子は、プリズムやファラデー回転素子を用いたものがほとんどで、小型化や高速アクティブ制御といった要請に今後適合しなくなることが予想される。この点においてナノスケールの厚さで巨大旋光性を有する擬二次元キラルナノ構造は、入射偏光無依存の偏光制御素子として大きな可能性を有していると言える。

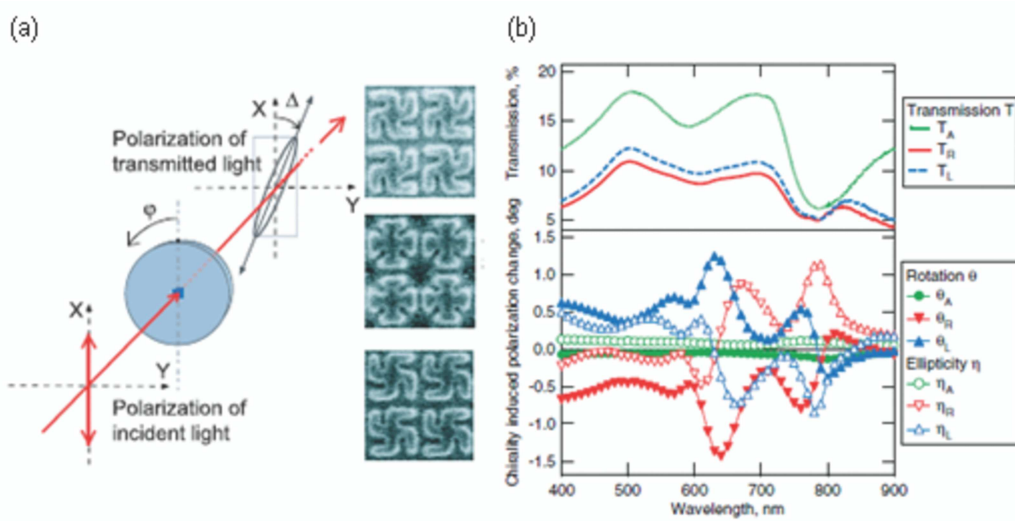


図 1.6: (a) 金属擬二次元キラルナノ構造の透過測定の様式図およびパターンの上面 SEM 画像 (上から順に Left、Achiral、Right) (b) 透過率スペクトル (上段) 及び旋光性スペクトル (下段)  $\theta$  は偏光回転角、 $\eta$  は楕円率角 添字の A,R,L はそれぞれパターンの Achiral、Left、Right を意味する。

## 1.4 本研究の目的

前節で述べたように、金属擬二次元人工キラルナノ構造は、その厚さが 100nm 程度と光の波長と比べて非常に小さいにも関わらず、巨大な非局所的光学応答を有していることが明らかになった。これは、非局所的光学応答も含めた物質の光学応答の自在な設計を実現する手段として、人工構造が大きな可能性を有していることを意味している。しかしながら、現在のところ、擬二次元キラル構造における非局所的相互作用の発現および増大の原理は明らかになっていない。

そこで本研究では、実験と数値計算の両方を用いて、擬二次元キラル構造における巨大旋光性の発現メカニズムを明らかにしていくことを第一の目的とする。さらに、そこで得

られた知見を生かして、これまでに報告されている擬二次元キラル構造の旋光能をより増大させるための手法を提案し、実験的に検証することを第二の目的とする。

## 1.5 本論文の構成

本論文の構成を以下にまとめる。

第2章では、本研究で観測の対象とする旋光性について、その理論的背景を詳細に説明する。旋光性については、空間分散効果に基づいた現象論的な視点からの説明と、ベクトルポテンシャルの多重極展開に基づいた微視的視点からの説明との二つがある。これら双方の考え方について説明し、どちらも等価な結果を与えるということを最後に示す。

第3章では、金属擬二次元人工キラルナノ構造における旋光性発現メカニズムを考える上で重要な役割を果たす表面プラズモンポラリトンについて、その物理的な説明と周期構造の与える効果を説明する。また、キラルフォトリック結晶における巨大旋光性の起源となる、周期構造を有する導波路構造について説明する。

第4章では、本研究を通して使用した偏光回転測定系および透過率測定系について説明する。また、本研究で用いた数値計算手法である Fourier Modal Method(FMM 法) の概要も述べる。

第5章では、金属擬二次元人工キラルナノ構造における巨大旋光性発現メカニズムについて、透過スペクトルの入射角依存性の実験結果と、数値計算によって明らかになった局所電場分布の両方から考察を進め、金属界面における表面プラズモンによる局在電場分布の形成が巨大旋光性発現のために重要であることを示す。また、マクロな形状のキラリティーが平均化の操作によって光学応答に影響するメカニズムも明らかにする。さらに、金属擬二次元キラルナノ構造の旋光性を、光によって誘起される多重極子モーメントからの放射として理解する方法について考察する。

第6章では、金属以外の物質への展開として、誘電体を用いて作製した擬二次元人工キラル構造における巨大旋光性の観測結果を示す。導波路共鳴を活用した構造を作製することにより、金属擬二次元人工キラルナノ構造の10倍以上に達する最大26.5度の偏光変化を実現することに成功した。また、入射角依存性と数値計算結果により、確かに導波路共鳴の効果によって旋光性が増大されていることを明らかにする。

第7章では、旋光性のアクティブ制御を目指して、第6章と同じ原理に基づいた構造をGaAs系半導体を用いて作製した。ここでは、通信波長として用いられる1.5 $\mu\text{m}$ 帯において14.7度の旋光性を観測することに成功した。また、この章では、試料の周期依存性、キラル層厚依存性の結果についても示すとともに、円偏光透過率測定の測定結果に基づいて、導波路共鳴による旋光性増大のメカニズムについて考察する。

第8章では、本研究のまとめと今後の課題、展望について述べる。

また、計算の詳細等は付録として巻末に掲載した。

## 第2章 旋光性理論

本章では、旋光性を記述する理論について説明する。旋光性の物理的機構の説明には、空間分散効果に伴う誘電率の波数依存性として記述する方法と、電磁場と相互作用する物質系のハミルトニアン<sup>1</sup>の多重極展開を出発点として導出する方法の二つがある。ここでは、その両方の理論の概要を説明し、それらの関係を調べ、統一的に理解できることを示す。また、物質の対称性と旋光性発現の有無の関連についても説明する。

なお本章での議論は主に、2.1、2.4~2.6 は文献 [36] を、2.2 は文献 [41] を、2.3 は文献 [37] を参考にした。また、文献 [38][39][40] も適宜参考にした。

### 2.1 旋光性とは

#### 2.1.1 自然光学活性と磁気光学活性

旋光性とは、反転対称性を持たない分子や結晶を光が通過した場合に、その偏光状態が変化する現象のことであり、自然光学活性とも呼ばれる。自然光学活性は、反転対称性を持たないキラル物質において発現し、その変化の向きは、物質のカイラリティに依存するという特徴がある。一方、ファラデー効果などの、磁性体や外部磁場が印加された物質を光が通過した際に偏光状態が変化する現象は磁気光学活性と呼ばれる。磁気光学活性は磁場の向きに依存するため、物質に対する光の入射方向によって応答が変化する非相反性を有するのに対し、自然光学活性は光の波数ベクトルの向きに依存するため、光の入射方向に依存しない相反性を有するという違いがある。

光学活性による偏光状態の変化は、直線偏光の入射に対して、偏光の方向が変化する偏光回転<sup>1</sup>と、楕円率が変化する円二色性の二つがある。

また、物質を透過した光の偏光状態が変化する現象としては複屈折が挙げられるが、複屈折は入射方向に垂直な面内での結晶の面内異方性に起因して入射偏光の向きに依存するのに対し、旋光性は物質の空間分散効果に起因するもので入射偏光の向きには依存しないなどの特徴を有しており、両者は本質的に異なる物理現象である。

#### 2.1.2 円偏光と光学活性

ここでは、光学活性が、物質中での左右円偏光に対する光学定数の差によって生じる現象であることを説明する。

---

<sup>1</sup> こちらの現象のみを指して旋光性と呼ぶことも多い。

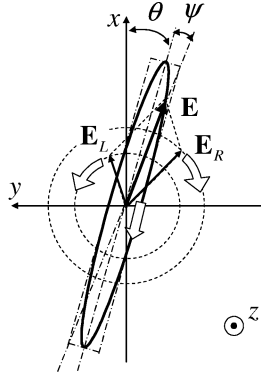


図 2.1: 光学活性による偏光回転と円二色性  
白矢印は時間と共にベクトルが回転する向きを表す。

### 偏光回転

$x$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{i}$ 、 $y$  方向の単位ベクトルを  $\mathbf{j}$  とすると、 $z$  方向に伝播する右円偏光の電場ベクトル  $\mathbf{E}_R$ 、左円偏光の電場ベクトル  $\mathbf{E}_L$  はそれぞれ、

$$\mathbf{E}_R = E_0 [\mathbf{i} \cos(\omega t - kz) - \mathbf{j} \sin(\omega t - kz)] \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_L = E_0 [\mathbf{i} \cos(\omega t - kz) + \mathbf{j} \sin(\omega t - kz)] \quad (2.2)$$

と書くことができる<sup>2</sup>。このとき直線偏光は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_R + \mathbf{E}_L = i2E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (2.3)$$

として、左右円偏光の和で表される (図 2.1)。光学活性による偏光回転は、これら左右円偏光に対する屈折率が異なることによって説明できる。

物質の右円偏光に対する屈折率を  $n_R$ 、左円偏光に対する屈折率を  $n_L$ 、試料の厚さを  $l$  とすると、試料透過後の円偏光の電場ベクトルは、

$$\mathbf{E}'_R = E_0 [\mathbf{i} \cos(\omega t - kln_R) - \mathbf{j} \sin(\omega t - kln_R)] \quad (2.4)$$

$$\mathbf{E}'_L = E_0 [\mathbf{i} \cos(\omega t - kln_L) + \mathbf{j} \sin(\omega t - kln_L)] \quad (2.5)$$

となり、これらを足し合わせると、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' = \mathbf{E}'_R + \mathbf{E}'_L = 2E_0 \cos \left\{ \omega t - \frac{kl(n_R + n_L)}{2} \right\} \\ \cdot \left[ \mathbf{i} \cos \left\{ \omega t - \frac{kl(n_R - n_L)}{2} \right\} + \mathbf{j} \sin \left\{ \omega t - \frac{kl(n_R - n_L)}{2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。ここで、

$$\phi = \frac{kl(n_R + n_L)}{2}, \quad \theta = \frac{kl(n_R - n_L)}{2} \quad (2.7)$$

<sup>2</sup>光が観測者に向かってくる方向から見て、電場ベクトルが時間とともに右 (左) 回りに回転する円偏光を右 (左) 円偏光と定義する。

とおくと、(2.6)は

$$\mathbf{E}' = 2E_0 \cos(\omega t - \phi) [\mathbf{i} \cos(\omega t - \theta') + \mathbf{j} \sin(\omega t - \theta')] \quad (2.8)$$

となる。 $\theta'$ が光学活性による偏光回転に相当するが、伝統的に、光源に向かう方向から見て時計回りを偏光回転の正の向きにとることが多いため、この場合には偏光回転 $\theta$ は、

$$\theta = -\theta' = \frac{kl(n_L - n_R)}{2} \quad (2.9)$$

と定義される。本論文でも偏光回転の符号はこの定義に従う。

## 円二色性

楕円偏光の楕円率角 $\psi$ は、楕円の長軸と短軸の比で決まるため、 $E_R = |\mathbf{E}_R|$ 、 $E_L = |\mathbf{E}_L|$ とすると、図2.1より、

$$\tan \psi = \frac{E_R - E_L}{E_R + E_L} \quad (2.10)$$

となる。ここで、吸収性媒質における電磁波の振幅の減衰は、吸収係数 $n'$ を用いて $E_l = E_0 \exp(-kln')$ と書ける。これを用いると、(2.10)は、

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \frac{e^{-kln'_R} - e^{-kln'_L}}{e^{-kln'_R} + e^{-kln'_L}} = \frac{e^{kl(n'_L - n'_R)/2} - e^{-kl(n'_L - n'_R)/2}}{e^{kl(n'_L - n'_R)/2} + e^{-kl(n'_L - n'_R)/2}} \\ &= \tanh \left[ \frac{kl}{2} (n'_L - n'_R) \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

となる。楕円率角が小さい場合には、(2.11)は、

$$\psi \approx \frac{kl}{2} (n'_L - n'_R) \quad (2.12)$$

と書ける。すなわち、楕円率角 $\psi$ は、左右円偏光に対する吸収係数の差の関数として書ける。

## 2.2 螺旋分子モデルによる説明

この節では、バネのような螺旋形をした金属を用いたモデルを考え、旋光性の発現メカニズムの直感的理解を試みる。

まず、図2.2のように、右ネジ分子模型の螺旋軸に対して直角に光が入射し、入射光の磁場の振動方向が螺旋軸の方向と一致している場合を考える。磁場の振動だけを考えて、回路の中で磁場が変動するため、回路に沿って誘導起電力が生じ、電子が動く。電子は螺旋状に動くため、螺旋軸に平行な方向に磁場とは反対の方向に誘導電場が生じる。また、対称性から打ち消しあってしまうため、磁場に直交する方向には電気双極子モーメントは発生しない。この生じた誘導電場と入射光の電場を足し合わせると図2.4のようになり、電場が右回りに回っていることがわかる。

次に、入射電場から電磁誘導的に発生する磁気双極子モーメントの寄与を考える。今回は、右ネジ分子に対して、螺旋軸と電場が平行になるように光が入射した場合を考える。



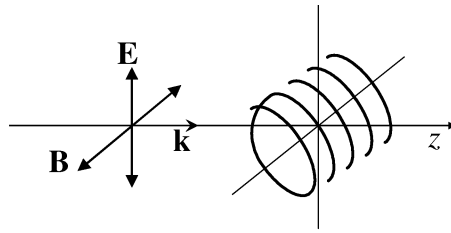


図 2.2: 右ねじ螺旋分子模型と入射電磁場

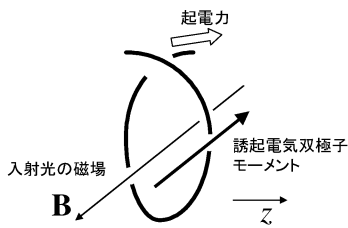


図 2.3: 磁場によって右ネジ螺旋分子に誘起される電気双極子モーメント

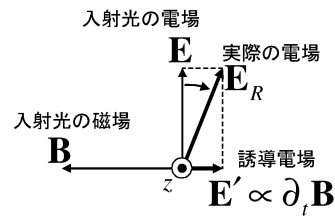


図 2.4: 誘導電場の合成

この場合、電場によって、螺旋にそって動く電子が磁場を発生し、電場と同じ方向を向いた磁気双極子モーメントだけが残る (図 2.5)。これともとの磁場を足し合わせると、図 2.6 のようになり、磁場も電場同様に右回りに回転することがわかる。ここで重要な点は、光学活性の生じるようなキラル構造の物質においては、**入射光の電場が電磁誘導的な相互作用を通じて光の磁場成分を変調し、また逆に入射光の磁場が電場成分を変調する**、という関係によって旋光性が発現しているという点である。

また、空間分散効果が存在する場合に、光の変動電場によって磁場成分が変調されるということは、透磁率の値が 1 からずれるということと物理現象として区別できるものではない。<sup>3</sup> すなわち、空間分散を考慮した時点で、「光領域では誘電率は 1」という仮定は成り立たなくなる [37]。

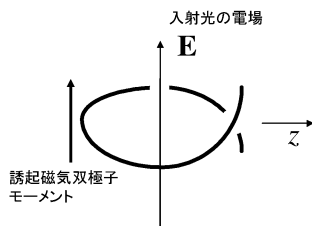


図 2.5: 磁場によって右ネジ螺旋分子に誘起される磁気双極子モーメント

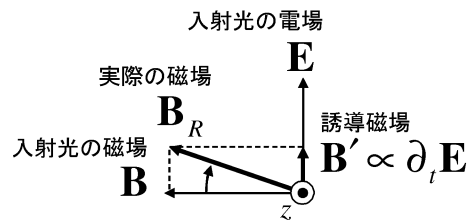


図 2.6: 誘導磁場の合成

<sup>3</sup>この点に関して近年 Cho は、そもそも巨視的 Maxwell 方程式において誘電率と透磁率を分離して考えること自体の正当性について議論している [43]。

## 2.3 空間分散効果と旋光性

物質の誘電応答において、空間座標  $\mathbf{r}$  における  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  のみによって  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  が決まる場合を局所的応答と呼ぶ。しかしながら、旋光性はこの局所応答のみでは導出することはできない。旋光性の物理的記述のためには、 $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  が位置  $\mathbf{r}$  における電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  のみならず、その周囲の電場  $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$  の影響も含めて決定されるという非局所的光学応答の観点に立って考えることが必要である。この場合、 $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$  に対する線形応答としての  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$  は、次のように記述される<sup>4</sup>。

$$D_i(t, \mathbf{r}) = \epsilon_0 E_i(t, \mathbf{r}) + \int_0^\infty \int f_{ik}(\tau; \mathbf{r}, \mathbf{r}') E_k(t - \tau, \mathbf{r}') dV' d\tau \quad (2.13)$$

このように、一般には  $\mathbf{D}$  の決定に周囲の電場の情報も含まれる<sup>5</sup>。ここで、上式の右辺第二項は  $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  のみの関数であることを考慮して、 $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}$  を時間及び空間軸について Fourier 展開すると、時間及び空間依存性が  $\exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$  という因子で表される平面波の関係式に変換できる。平面波の波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  とすると、

$$D_i = \epsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) E_k \quad (2.14)$$

ここで、

$$\epsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_0 \delta_{ik} + \int_0^\infty \int f_{ik}(\tau, \boldsymbol{\rho}) e^{i(\omega\tau - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho})} d^3 \rho d\tau \quad (2.15)$$

この表式では、非局所的光学応答は、誘電率  $\epsilon$  の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  依存性となって現れる。これを空間分散効果と呼ぶ。

空間分散効果が弱い場合、 $\epsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k})$  を波数ベクトル  $\mathbf{k}$  について展開して考えてよい。一次の空間分散効果を扱う場合の表式は、

$$\epsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) \approx \epsilon_{ik}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{ikl} k_l \quad (2.16)$$

となる。ここで、 $\epsilon_{ik}^{(0)} = \epsilon_{ik}(\omega, 0)$  であり、 $\gamma_{ikl}$  は周波数に依存する極性の三階テンソルである<sup>6</sup>。 $\mathbf{D}$  および  $\mathbf{E}$  が単一の周波数成分を持つ ( $\propto e^{-i\omega t}$ ) とすると、(2.16) と等価な  $\mathbf{D}$  と  $\mathbf{E}$  の関係式は、

$$D_i = \epsilon_{ik}^{(0)} E_k + \gamma_{ikl} \frac{\partial E_k}{\partial x_l} \quad (2.17)$$

となり、 $\gamma_{ikl}$  は電場の一階微分の項の係数に相当することがわかる。(2.13) の  $f_{ik}(\omega; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は、揺動散逸定理より導かれる誘電率テンソルの対称性<sup>7</sup>

$$\epsilon_{ik}(\omega) = \epsilon_{ki}(\omega) \quad (2.18)$$

<sup>4</sup>本論文では、一つの項の中で同じ添字が二回出てきた場合、その添字についての和をとることを意味する (Einstein summation convention)。例えば、 $\alpha_{\alpha\beta} E_\beta$  は  $\sum_{\beta=x,y,z} \alpha_{\alpha\beta} E_\beta$  を意味する。

<sup>5</sup>前節での議論にも関わらず、この式の左辺には磁場の項が加わっていない。しかしながら、 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{B}$  は独立な関数にはならず、Maxwell 方程式  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$  で常に関係づけられている。このため、 $\mathbf{D}$  の  $\mathbf{B}$  依存性は、 $\mathbf{E}$  の空間微分依存性として反映される。もちろん、空間微分依存性は、空間分散効果を考えて初めて出てくるものである。

<sup>6</sup>テンソルの極性、軸性については 2.5.1 を参照。

<sup>7</sup>証明は、例えば文献 [44]125 節参照。

と同様の考え方により、

$$f_{ik}(\omega; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = f_{ki}(\omega; \mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

と書くことができる。このとき、(2.15) より、

$$\begin{aligned} \epsilon_{ki}(\omega, \mathbf{k}) &= \epsilon_0 \delta_{ki} - \int_0^\infty \int f_{ik}(\tau, -\boldsymbol{\rho}) e^{i(\omega\tau + \mathbf{k} \cdot (-\boldsymbol{\rho}))} d^3(-\boldsymbol{\rho}) d\tau \\ &= \epsilon_0 \delta_{ik} + \int_0^\infty \int f_{ik}(\tau, \boldsymbol{\rho}') e^{i(\omega\tau + \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}')} d^3 \rho' d\tau \end{aligned} \quad (2.20)$$

であるから、上式と (2.15) を比較すると、

$$\epsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ki}(\omega, -\mathbf{k}) \quad (2.21)$$

であることがわかる。これに (2.16) を代入すると、

$$\epsilon_{ik}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{ikl}k_l = \epsilon_{ki}^{(0)}(\omega) - i\gamma_{kil}k_l \quad (2.22)$$

上式と (2.18) より、

$$\gamma_{ikl}(\omega) = -\gamma_{kil}(\omega) \quad (2.23)$$

であることがわかる。

一般に、ポインティングベクトル  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  の div をとると<sup>8</sup>、

$$\operatorname{div} \mathbf{S} = \mathbf{H} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E} - \mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} \quad (2.24)$$

$$= - \left( E_i \frac{\partial D_i}{\partial t} + H_i \frac{\partial B_i}{\partial t} \right) = - \frac{\partial U}{\partial t} \quad (2.25)$$

ここで、 $U = (E_i D_i + H_i B_i)/2$  はエネルギー密度関数であり、 $\operatorname{div} \mathbf{S}$  は系からのエネルギー散逸に相当する。(2.25) における場の二乗の関数を正しく計算するためには、 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{D}$ 、 $\mathbf{H}$ 、 $\mathbf{B}$  はそれぞれの関数の実部を用いる必要がある。いま、平面波  $E_i = E_{0i} e^{-i\omega t}$ 、 $H_i = H_{0i} e^{-i\omega t}$  を考えると、

$$\operatorname{Re}\{E_i\} = \frac{1}{2}(E_i + E_i^*) = \frac{1}{2}(E_{0i} e^{-i\omega t} + E_{0i}^* e^{i\omega t}) \quad (2.26)$$

$$\operatorname{Re}\left\{\frac{\partial D}{\partial t}\right\} = \frac{1}{2}(-i\omega\epsilon_{ik}E_{0k}e^{-i\omega t} + i\omega\epsilon_{ik}^*E_{0k}^*e^{i\omega t}) \quad (2.27)$$

$$\operatorname{Re}\{H_i\} = \frac{1}{2}(H_i + H_i^*) = \frac{1}{2}(H_{0i} e^{-i\omega t} + H_{0i}^* e^{i\omega t}) \quad (2.28)$$

$$\operatorname{Re}\left\{\frac{\partial B_i}{\partial t}\right\} = \frac{1}{2}(-i\omega\mu_{ik}H_{0k}e^{-i\omega t} + i\omega\mu_{ik}^*H_{0k}^*e^{i\omega t}) \quad (2.29)$$

---

<sup>8</sup>ベクトル公式

$$\operatorname{div}(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{B}$$

これらを (2.25) に代入し、 $-\text{div}\mathbf{S}$  のサイクル平均をとると、

$$\begin{aligned}
\langle -\text{div}\mathbf{S} \rangle &= \left\langle \frac{\partial U}{\partial t} \right\rangle = - \left[ \text{Re}\{E_i\} \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\partial D}{\partial t} \right\} + \text{Re}\{H_i\} \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\partial B_i}{\partial t} \right\} \right] \quad (2.30) \\
&= \frac{i\omega}{4} [-\epsilon_{ik} E_{0k} E_{0i}^* + \epsilon_{ik}^* E_{0i}^* E_{0k} - \mu_{ik} H_{0k} H_{0i}^* + \mu_{ik}^* H_{0i}^* H_{0k}] \\
&= \frac{i\omega}{4} [-\epsilon_{ki} E_{0i} E_{0k}^* + \epsilon_{ik}^* E_{0i}^* E_{0k} - \mu_{ki} H_{0i} H_{0k}^* + \mu_{ik}^* H_{0i}^* H_{0k}] \\
&= \frac{i\omega}{4} [(\epsilon_{ik}^* - \epsilon_{ki}) E_{0i} E_{0k}^* + (\mu_{ik}^* - \mu_{ki}) H_{0i} H_{0k}^*] \quad (2.31)
\end{aligned}$$

ここでは、 $E_{0i} E_{0k}$  や  $E_{0i}^* E_{0k}^*$  などの  $e^{\pm 2i\omega t}$  の因子を持つ項のサイクル平均はゼロになること、Einstein summation convention の適用される添字の変更は任意であることを用いた。上式より、電磁エネルギーの変化がない、すなわち吸収がないための  $\epsilon_{ik}$  に関する条件は、

$$\epsilon_{ik}^* = \epsilon_{ki} \quad (2.32)$$

すなわち、 $\epsilon_{ik}$  がエルミート性を有することであることがわかる。 $\mu_{ik}$  についても同様の条件が成り立つ。

このとき、(2.16) を (2.32) に代入すると、

$$\left\{ \epsilon_{ik}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{ikl}(\omega) k_l \right\}^* = \epsilon_{ki}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{kil}(\omega) k_l \quad (2.33)$$

$$\epsilon_{ik}^{(0)*}(\omega) - i\gamma_{ikl}^*(\omega) k_l^* = \epsilon_{ki}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{kil}(\omega) k_l \quad (2.34)$$

吸収のない物質の場合、(2.32) は左辺第一項についても成り立つ必要があり、また、 $k_l$  は実数であるから、

$$\epsilon_{ki}^{(0)}(\omega) - i\gamma_{ikl}^*(\omega) k_l = \epsilon_{ki}^{(0)}(\omega) + i\gamma_{kil}(\omega) k_l \quad (2.35)$$

$$\therefore -\gamma_{ikl}^*(\omega) = \gamma_{kil}(\omega) \quad (2.36)$$

上式と (2.23) より、

$$\gamma_{ikl}^*(\omega) = \gamma_{ikl}(\omega) \quad (2.37)$$

すなわち、物質に吸収がないための条件は  $\gamma_{ikl}$  が実数であることである。

ここで、波数ベクトルを  $\mathbf{k} = \omega \mathbf{n}/c$  と表すと、(2.16) は

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{ik}^{(0)} + \frac{i\omega}{c} \gamma_{ikl} n_l \quad (2.38)$$

となる。ここで、(2.23) の関係より、 $\gamma_{ikl} n_l$  は**二階の反対称テンソル**である。一般に、反対称二階テンソル  $r_{ij}$  は、ある軸性ベクトル  $R_l$  と等価であり、反対称単位テンソル<sup>9</sup>  $e_{ikl}$  を

<sup>9</sup>反対称単位ベクトル  $e_{\alpha\beta\gamma}$  の各要素は、

$$e_{xyz} = e_{zxy} = e_{yzx} = 1, \quad e_{xzy} = e_{yxz} = e_{zyx} = -1$$

その他の要素はゼロとなる。このテンソルを用いると、ベクトル積  $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$  は次のように書き表される。

$$C_\alpha = e_{\alpha\beta\gamma} A_\beta B_\gamma$$

用いて  $r_{ij} = e_{ijl}R_l$  と書き表すことができるので<sup>10</sup>、 $\gamma_{ikl}n_l$  はある軸性ベクトル  $\mathbf{g}$  を用いて

$$\frac{\omega}{c}\gamma_{ikl}n_l = e_{ikl}g_l \quad (2.39)$$

と書くことができる。この軸性ベクトル  $\mathbf{g}$  を、旋回ベクトル (gyration vector) と呼ぶ。これによって、(2.16) は、

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{ik}^{(0)} + ie_{ikl}g_l \quad (2.40)$$

と書き表される。(2.39) によると、旋回ベクトル  $\mathbf{g}$  の成分は  $\mathbf{n}$  の各成分の線形結合として表されるので、

$$g_i = g_{ik}n_k \quad (2.41)$$

であり、これを (2.39) に代入すると、

$$\frac{\omega}{c}\gamma_{ikl}n_l = e_{ikm}g_{ml}n_l \quad (2.42)$$

$$\therefore \frac{\omega}{c}\gamma_{ikl} = e_{ikm}g_{ml} \quad (2.43)$$

これが、一次の空間分散効果を表す極性三階テンソル  $\gamma_{ikl}$  と<sup>11</sup>、旋回ベクトルに対応する二階の擬テンソル  $g_{ml}$  の関係式である<sup>12</sup>。

(2.40) より、

$$\epsilon_{ik}E_k = \epsilon_{ik}^{(0)}E_k + ie_{ikl}g_lE_k \quad (2.44)$$

$$\therefore \mathbf{D} = \epsilon^{(0)}\mathbf{E} + i\mathbf{E} \times \mathbf{g} \quad (2.45)$$

さて、Maxwell 方程式  $\text{rot}\mathbf{E} = -\partial\mathbf{B}/\partial t$ ,  $\text{rot}\mathbf{H} = \partial\mathbf{D}/\partial t$  から平面波解を仮定して磁場成分を消去すると、

$$\mathbf{D} = n^2\mathbf{E} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \quad (2.46)$$

となり、この式に (2.45) を代入すると、

$$\epsilon^{(0)}\mathbf{E} + i\mathbf{E} \times \mathbf{g} = n^2\mathbf{E} - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \quad (2.47)$$

となる。物質の等方性を仮定し、光の伝播方向が  $z$  軸と平行な場合を考えると  $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ 、 $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$  で、このとき (2.41) より、 $g = |\mathbf{g}|$  とすると、 $\mathbf{g} = (0, 0, g_z)$  である。ここで、 $g \equiv g_z$  とする。これらを上の式に代入すると、

$$\begin{pmatrix} \epsilon^{(0)} & -ig & 0 \\ ig & \epsilon^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n^2 & 0 & 0 \\ 0 & n^2 & 0 \\ 0 & 0 & n^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

$$\therefore \begin{pmatrix} n^2 - \epsilon^{(0)} & ig \\ -ig & n^2 - \epsilon^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

<sup>10</sup>証明は、例えば文献 [45] 第 6 章を参照。

<sup>11</sup> $\gamma_{ikl}$  が有限の値を持つかどうかは、物質の対称性と密接に関連する。例えば、物質が反転対称性を持つ場合は  $\gamma_{ikl}$  はゼロになってしまう。この点に関しては、2.5 節において詳しく述べる。

<sup>12</sup>擬テンソル (擬ベクトル) という言葉は、「右手系左手系の入れ替わる座標変換を施した場合に符号が変化するテンソル (ベクトル)」という意味である。詳しくは 2.5.1 参照。

この式の固有方程式

$$\begin{vmatrix} n^2 - \epsilon^{(0)} & ig \\ -ig & n^2 - \epsilon^{(0)} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.50)$$

の解は、 $n_0 \equiv \sqrt{\epsilon^{(0)}}$  とおくと、

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 \pm g \quad (2.51)$$

である。これら二つの解に対応する  $\mathbf{E}$  の成分は、

$$E_x = \pm iE_y \quad (2.52)$$

となり、固有偏光は円偏光である。すなわち、右回り左回りそれぞれの円偏光に対する屈折率が異なるため、旋光性が生じる。

(2.16) において一次の空間分散項の係数  $\gamma_{ikl}$  が**反対称**二階テンソルになっているということが重要であり、これが旋回ベクトルの項を通じて誘電率テンソルの非対角項に反対称な虚数成分となって出現することで、旋光性が発現する<sup>13</sup>。

## 2.4 ミクロスコピックな視点からの旋光性の導出

前節では、誘電率を波数ベクトルの関数と考え、その一次の空間分散効果を取り入れた議論によって旋光性を現象論的に記述した。この議論では、旋光性のミクロスコピックな起源については明らかにはなっていない。本節においては、系を記述するハミルトニアン多重極展開という見方に立ち、電気双極子より高次の項、すなわち磁気双極子や電気四重極子までを考慮することによって、旋光性が導出されることを説明する。具体的には、高次の展開項までを含めた光と物質の相互作用ハミルトニアンを用いた時間に依存する摂動論によって、電磁場中における分子の波動関数を計算し、その結果から実際に分子に生じる分極を計算する。この分極の効果は、Maxwell 方程式を通じて、物質の電磁波に対する応答に旋光性として現れる<sup>14</sup>。

### 2.4.1 荷電粒子と電磁場との相互作用ハミルトニアン

電磁場中で荷電粒子  $q$  の受けるローレンツ力は

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.53)$$

<sup>13</sup>本節での議論は、物質の構造が並進対称性を持つ場合にも適用できる。このような場合、並進対称性による逆格子ベクトルを  $\mathbf{b}$  とすると、物質の構成方程式は本来、

$$D_i(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_{ij}^0(\omega, \mathbf{k})E_j(\omega, \mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{b} \neq 0} \epsilon_{ij}^{\mathbf{b}}(\omega, \mathbf{k})E_j(\omega, \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b})$$

と書かれべきであるが、通常の結晶においては (2.14) と考えてよいことが示される [46]。しかしながら、本研究で用いるような、光の波長と同程度の周期構造を有する擬二次元人工構造においてこの点がどうなるかは、今後の検討課題である。

<sup>14</sup>本章での説明はスカラーポテンシャルを決める電荷分布については古典論の範囲で取り扱っている。電荷分布を量子力学的に扱った場合の説明は、例えば文献 [42] 第 9 章を参照。

スカラーポテンシャルを  $\phi$ , ベクトルポテンシャルを  $\mathbf{A}$  とすると、

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (2.54)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (2.55)$$

Euler-Lagrange 方程式

$$\nabla L - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = 0 \quad (2.56)$$

によって、上の方程式を導くラグランジアンは、

$$L = \frac{1}{2} m v^2 + q \mathbf{v} \cdot \mathbf{A} - q \phi \quad (2.57)$$

となる。次に、このラグランジアンから電磁場中の荷電粒子のハミルトニアンを導く。

$$H = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} - L \quad (2.58)$$

ここで、 $\partial L / \partial \mathbf{v}$  は一般化された運動量  $\mathbf{p}'$  であり、

$$\mathbf{p}' = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m \mathbf{v} + q \mathbf{A} \quad (2.59)$$

である。よって、

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}' - q \mathbf{A})^2 + q \phi \quad (2.60)$$

$$= H_0 + V_{\mathbf{A}} + V_{\phi} \quad (2.61)$$

と表すことができる。ここで、

$$H_0 \equiv \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \quad (2.62)$$

$$V_{\mathbf{A}} \equiv \frac{1}{2m} \{q(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}') + q^2 A^2\} \quad (2.63)$$

$$V_{\phi} \equiv q \phi \quad (2.64)$$

とおいた。

## 2.4.2 電磁波中における電気磁気多重極モーメント

Coulomb ゲージ

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.65)$$

を仮定し、 $\mathbf{E}$  および  $\mathbf{B}$  の Taylor 展開<sup>15</sup>

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = (E_{\alpha})_0 + r_{\beta} (\nabla_{\beta} E_{\alpha})_0 + \cdots \quad (2.66)$$

$$B_{\alpha}(\mathbf{r}) = (B_{\alpha})_0 + r_{\beta} (\nabla_{\beta} B_{\alpha})_0 + \cdots \quad (2.67)$$

<sup>15</sup> $\nabla_{\alpha} = \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}}$ , 下付きの 0 は原点における物理量であることを示す。

を考えると、(2.54) 及び (2.55) を満たす<sup>16</sup> $\phi$  及び  $\mathbf{A}$  として、

$$\phi(\mathbf{r}) = (\phi)_0 - r_\alpha(E_\alpha)_0 - \frac{1}{2}r_\alpha r_\beta(\nabla_\alpha E_\beta)_0 + \dots \quad (2.68)$$

$$A_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}(B_\beta)_0 r_\gamma + \frac{1}{3}\epsilon_{\alpha\gamma\delta}r_\beta(\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\delta + \dots \quad (2.69)$$

を選択する<sup>17 18 19</sup>。複数の電子が存在する場合を考えると、(2.68) より、

$$V_\phi = \sum_i q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.70)$$

$$= \sum_i q_i (\phi)_0 - \sum_i q_i r_{i\alpha} (E_\alpha)_0 - \frac{1}{2} \sum_i q_i r_{i\alpha} r_{i\beta} (\nabla_\alpha E_\beta)_0 + \dots \quad (2.71)$$

$$= \rho(\phi)_0 - \mu_\alpha (E_\alpha)_0 - \Theta_{\alpha\beta} (\nabla_\alpha E_\beta)_0 + \dots \quad (2.72)$$

と書ける。ここで、

$$\rho \equiv \sum_i q_i \quad (2.73)$$

$$\mu_\alpha \equiv \sum_i q_i r_{i\alpha} \quad (2.74)$$

$$\Theta_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \sum_i q_i r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (2.75)$$

と定義した。 $\mu_\alpha$ 、 $\Theta_{\alpha\beta}$  はそれぞれ電気双極子モーメント、電気四重極子モーメントである<sup>20</sup>。

このとき、(2.63) について、 $\mathbf{A}$  の展開 (2.69) の最低次の項を考えると<sup>21</sup>、

$$V_{\mathbf{A}} = - \sum_i \frac{q_i}{m_i} \mathbf{p}'_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i} A(\mathbf{r}_i)^2 \quad (2.77)$$

$$= - \sum_i \frac{q_i}{2m_i} \mathbf{p}'_i \cdot [(\mathbf{B}_\beta)_0 \times \mathbf{r}_i] + \sum_i \frac{q_i^2}{8m_i} [(\mathbf{B}_\beta)_0 \times \mathbf{r}_i]^2 + \dots \quad (2.78)$$

<sup>16</sup>(2.55) を満たすことの証明は付録 B 参照。

<sup>17</sup>以下では反対称単位ベクトルは  $e_{\alpha\beta\gamma}$  ではなく、 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  を用いて表す。

<sup>18</sup>(2.54) を満たすことを示す計算では、 $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$  と以下の関係式を用いる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \nabla_\alpha [r_\beta r_\gamma (\nabla_\beta E_\gamma)_0] &= \frac{1}{2} r_\beta [(\nabla_\alpha E_\beta)_0 + (\nabla_\beta E_\alpha)_0] \\ \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} (B_\beta)_0 r_\gamma &= -\frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} [\epsilon_{\beta\delta\epsilon} (\nabla_\delta E_\epsilon)_0] r_\gamma = \frac{1}{2} r_\beta [(\nabla_\alpha E_\beta)_0 - (\nabla_\beta E_\alpha)_0] \end{aligned}$$

<sup>19</sup>ここでの展開の手法は、文献 [36]2.5.1 節の記述に従った。

<sup>20</sup>真電荷がゼロ、もしくは原点から十分遠方に離れて存在している場合には、

$$\delta_{\alpha\beta} (\nabla_\alpha \nabla_\beta \phi)_0 = (\nabla^2 \phi)_0 = -\frac{\rho(\mathbf{o})}{\epsilon\epsilon_0} = 0$$

となるため、この第一項を (2.71) に加えることにより、電気四重極子モーメントを

$$\Theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.76)$$

とすることも可能である。こちらを用いる場合には、(2.72) の電気四重極子の項に係数 1/3 が付く。

<sup>21</sup> $\mathbf{p}'$  を量子力学における演算子  $-i\hbar\nabla$  と考える場合、一般に  $\mathbf{p}'$  と  $\mathbf{A}$  は非可換であるが、Coulomb ゲージの下では可換となる。



ここで、公式

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}\epsilon_{\alpha\delta\lambda} = \delta_{\beta\delta}\delta_{\gamma\lambda} - \delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\delta} \quad (2.79)$$

を用いると、

$$[(\mathbf{B}_\beta)_0 \times \mathbf{r}_i]^2 = \epsilon_{\alpha\beta\gamma}\epsilon_{\alpha\delta\lambda} B_\beta B_\delta r_\gamma r_\lambda \quad (2.80)$$

$$= (\delta_{\beta\delta}\delta_{\gamma\lambda} - \delta_{\beta\lambda}\delta_{\gamma\delta}) B_\beta B_\delta r_\gamma r_\lambda \quad (2.81)$$

$$= -(B_\beta B_\delta r_\beta r_\delta - B_\beta B_\beta r_\delta r_\delta) \quad (2.82)$$

$$= -(r_\beta r_\delta - r^2 \delta_{\beta\delta}) B_\beta B_\delta \quad (2.83)$$

であるから、

$$V_{\mathbf{A}} = -\sum_i \frac{q_i}{2m_i} (\mathbf{B}_\beta)_0 \cdot [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}'_i] - \frac{1}{2} \sum_i \frac{q_i^2}{4m_i} (r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) (B_\alpha)_0 (B_\beta)_0 + \dots \quad (2.84)$$

$$= -m_\alpha (B_\alpha)_0 - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta}^{(d)} (B_\alpha)_0 (B_\beta)_0 + \dots \quad (2.85)$$

と書ける。ここで、

$$\mathbf{m} \equiv \sum_i \frac{q_i}{2m_i} \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \quad (2.86)$$

$$\chi_{\alpha\beta}^{(d)} \equiv \sum_i \frac{q_i^2}{4m_i} (r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad (2.87)$$

と定義した。 $\mathbf{m}$ 、 $\chi_{\alpha\beta}^{(d)}$  はそれぞれ磁気双極子モーメント、磁気四重極子モーメントである。よって、電磁波との相互作用ハミルトニアン  $V$  は、

$$V = V_\phi + V_{\mathbf{A}} \quad (2.88)$$

$$= \rho(\phi)_0 - \mu_\alpha (E_\alpha)_0 - \Theta_{\alpha\beta} (\nabla_\alpha E_\beta)_0 - m_\alpha (B_\alpha)_0 - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta}^{(d)} (B_\alpha)_0 (B_\beta)_0 + \dots \quad (2.89)$$

と表される。このハミルトニアンの時間に依存する部分を

$$V' = -\mu_\alpha (E_\alpha)_0 - \Theta_{\alpha\beta} (\nabla_\alpha E_\beta)_0 - m_\alpha (B_\alpha)_0 + \dots \quad (2.90)$$

と表すことにする。

### 2.4.3 電磁場中の分子

ここでは、時間を含んだ摂動論を用いて、電磁場によって分子に誘起される電気及び磁気モーメントの期待値を計算する。

周期的な摂動を受ける分子の波動関数は、時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (H_0 + V') \psi \quad (2.91)$$

を解くことによって求められる。ここで、 $H_0$  は無摂動状態のハミルトニアン (2.62)、 $V'$  は電磁場との相互作用を表すハミルトニアン (2.90) である。

無摂動状態における (2.91) の定常解を  $\psi_m^{(0)}$  とすると、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_m^{(0)} = H_0 \psi_m^{(0)} \quad (2.92)$$

と書ける。時間に依存する相互作用ハミルトニアン  $V'$  がある場合の波動関数  $\psi$  を、無摂動固有関数  $\psi_m^{(0)}$  で展開すると、

$$\psi = \sum_m c_m(t) \psi_m^{(0)} \quad (2.93)$$

これを (2.91) に代入すると、

$$i\hbar \sum_m \frac{dc_m}{dt} \psi_m^{(0)} + i\hbar \sum_m c_m \frac{\partial \psi_m^{(0)}}{\partial t} = \sum_m c_m H_0 \psi_m^{(0)} + \sum_m c_m V' \psi_m^{(0)} \quad (2.94)$$

であり、これに (2.92) の結果を用いると、

$$i\hbar \sum_m \frac{dc_m}{dt} \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m V' \psi_m^{(0)} \quad (2.95)$$

となる。この両辺に  $\psi_j^{(0)*}$  をかけて、全空間にわたって積分すると、波動関数の直交性より、

$$i\hbar \sum_m \frac{dc_m}{dt} \int \psi_j^{(0)*} \psi_m^{(0)} d^3x = i\hbar \frac{dc_j}{dt} = \sum_m c_m \int \psi_j^{(0)*} V' \psi_m^{(0)} d^3x \quad (2.96)$$

$$\therefore \frac{dc_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_m c_m \int \psi_j^{(0)*} V' \psi_m^{(0)} d^3x \quad (2.97)$$

となる。基底状態の波動関数を  $\psi_n^{(0)}$  と表すと、電磁波との相互作用を摂動として扱う場合には、 $c_n \sim 1$  かつ  $c_m c_{m'} \sim 0$  としてよい。このとき、(2.93) は、

$$\psi = \psi'_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} c_m(t) \psi_m^{(0)} \quad (2.98)$$

となり、(2.97) は、

$$\frac{dc_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \psi_j^{(0)*} V' \psi_n^{(0)} d^3x \quad (2.99)$$

と書き表せる。ここで、波動関数の時間依存性をあらわに書くと、

$$\frac{dc_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \int \psi_{0j}^{(0)*} e^{i\omega_j t} V' \psi_{0n}^{(0)} e^{-i\omega_n t} d^3x = -\frac{i}{\hbar} \int \psi_{0j}^{(0)*} V' \psi_{0n}^{(0)} e^{i\omega_{jn} t} d^3x \quad (2.100)$$

ここで、 $\omega_{jn} = \omega_j - \omega_n$  とおいた。また、 $V'$  が角振動数  $\omega$  の周期的摂動であることを考えて時間依存性をあらわに書くと<sup>22</sup>、

$$V' = \frac{1}{2} \left( \tilde{V}' e^{-i\omega t} + \tilde{V}'^* e^{i\omega t} \right) \quad (2.101)$$

---

<sup>22</sup> $\tilde{x}$  は  $x$  が複素数であることを表す。

これを (2.100) に代入すると、

$$\frac{dc_j}{dt} = -\frac{i}{2\hbar} \int \psi_{0j}^{(0)*} \left( \tilde{V}' e^{-i\omega t} + \tilde{V}'^* e^{i\omega t} \right) \psi_{0n}^{(0)} e^{i\omega_{jn}t} d^3x \quad (2.102)$$

$$= -\frac{i}{2\hbar} \int \left\{ \psi_{0j}^{(0)*} \tilde{V}' \psi_{0n}^{(0)} e^{i(\omega_{jn}-\omega)t} + \psi_{0j}^{(0)*} \tilde{V}'^* \psi_{0n}^{(0)} e^{i(\omega_{jn}+\omega)t} \right\} d^3x \quad (2.103)$$

両辺の時間積分を実行し、積分定数はゼロとすると、

$$c_j = -\frac{1}{2\hbar} \int \left\{ \psi_{0j}^{(0)*} \tilde{V}' \psi_{0n}^{(0)} \frac{e^{i(\omega_{jn}-\omega)t}}{\omega_{jn}-\omega} + \psi_{0j}^{(0)*} \tilde{V}'^* \psi_{0n}^{(0)} \frac{e^{i(\omega_{jn}+\omega)t}}{\omega_{jn}+\omega} \right\} dx^3 \quad (2.104)$$

時間依存性をあらわに書かない関数形に戻せば、

$$c_j = - \int \left\{ \frac{\psi_j^{(0)*} \tilde{V}' \psi_n^{(0)}}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} - \frac{\psi_j^{(0)*} \tilde{V}'^* \psi_n^{(0)}}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} \right\} dx^3 \quad (2.105)$$

これを Dirac のブラケット表示で表すと、

$$c_j = -\frac{\langle j|\tilde{V}'|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} - \frac{\langle j|\tilde{V}'^*|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} \quad (2.106)$$

よって、 $V'$  に (2.90) を代入すると、

$$c_j = \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} (\tilde{E}_\beta)_0 + \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} (\tilde{E}_\beta^*)_0 + \frac{\langle j|m_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} (\tilde{B}_\beta)_0 + \frac{\langle j|m_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} (\tilde{B}_\beta^*)_0 \\ + \frac{\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} (\nabla_\beta \tilde{E}_\gamma)_0 + \frac{\langle j|\Theta_{\beta\gamma}|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} (\nabla_\beta \tilde{E}_\gamma^*)_0 + \dots \quad (2.107)$$

となる。

これで、電磁場中における分子の波動関数 (2.98) が明らかになった。これを用いることによって、 $n$  番目の固有状態にある分子に電磁波によって誘起される電気磁気モーメントの期待値が計算できる。例として、電磁波によって誘起される電気双極子モーメントの期待値  $\mu$  を計算する。(2.107) の電場による摂動項までを用いて、(2.98) をブラケット表示で書き直すと、

$$|n'\rangle = |n\rangle + \sum_{j \neq n} c_j |j\rangle \quad (2.108)$$

$$= |n\rangle + \sum_{j \neq n} |j\rangle \left\{ \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}-\omega)} (\tilde{E}_\beta)_0 + \frac{\langle j|\mu_\beta|n\rangle}{2\hbar(\omega_{jn}+\omega)} (\tilde{E}_\beta^*)_0 \right\} \quad (2.109)$$

となる。 $c_j c_{j'} \sim 0$  であることから、 $c_j$  の二乗の項は無視することができる。このとき、電

気双極子モーメントがエルミート性を有することを考慮して<sup>23</sup>、

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \langle n' | \mu_\alpha | n' \rangle \\
&= \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{j \neq n} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle \left\{ \frac{(\tilde{E}_\beta)_0}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)} + \frac{(\tilde{E}_\beta^*)_0}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)} \right\} \\
&\quad + \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{(\tilde{E}_\beta^*)_0}{2\hbar(\omega_{jn} - \omega)} + \frac{(\tilde{E}_\beta)_0}{2\hbar(\omega_{jn} + \omega)} \right\} \langle n | \mu_\beta | j \rangle \langle j | \mu_\alpha | n \rangle \\
&= \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{j \neq n} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle \left\{ \frac{\omega_{jn} [(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] + \omega [(\tilde{E}_\beta)_0 - (\tilde{E}_\beta^*)_0]}{2\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \right\} \\
&\quad + \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\omega_{jn} [(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] - \omega [(\tilde{E}_\beta)_0 - (\tilde{E}_\beta^*)_0]}{2\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \right\} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle^* \langle j | \mu_\beta | n \rangle^* \quad (2.112)
\end{aligned}$$

ここで、次の関係式を用いると、

$$(E_\beta)_0 = \frac{1}{2} [(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{E}_\beta^*)_0] = \frac{1}{2} [\tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i\omega t} + \tilde{E}_\beta^{(0)*} e^{i\omega t}] \quad (2.113)$$

$$(\dot{E}_\beta)_0 = -\frac{i\omega}{2} [\tilde{E}_\beta^{(0)} e^{-i\omega t} - \tilde{E}_\beta^{(0)*} e^{i\omega t}] = -\frac{i\omega}{2} [(\tilde{E}_\beta)_0 - (\tilde{E}_\beta^*)_0] \quad (2.114)$$

(2.112) は、

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha &= \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{j \neq n} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle \left\{ \frac{\omega_{jn}(E_\beta)_0 + i(\dot{E}_\beta)_0}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \right\} \\
&\quad + \sum_{j \neq n} \left\{ \frac{\omega_{jn}(E_\beta)_0 - i(\dot{E}_\beta)_0}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \right\} \langle n | \mu_\alpha | j \rangle^* \langle j | \mu_\beta | n \rangle^* \\
&= \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}(E_\beta)_0}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \{ \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle + \langle n | \mu_\alpha | j \rangle^* \langle j | \mu_\beta | n \rangle^* \} \\
&\quad + \sum_{j \neq n} \frac{i(\dot{E}_\beta)_0}{\hbar(\omega_{jn}^2 - \omega^2)} \{ \langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle - \langle n | \mu_\alpha | j \rangle^* \langle j | \mu_\beta | n \rangle^* \} \\
&= \langle n | \mu_\alpha | n \rangle + \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) (E_\beta)_0 \\
&\quad - \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) \frac{1}{\omega} (\dot{E}_\beta)_0 \quad (2.115)
\end{aligned}$$

となる。同様にして計算を進めると、電磁場によって誘起される電気双極子モーメント、磁気双極子モーメント、電気四重極子モーメントのそれぞれの期待値  $\boldsymbol{\mu}$ 、 $\boldsymbol{\Theta}$ 、 $\boldsymbol{m}$  は、以下

<sup>23</sup>

$$\langle n | \mu_\alpha | j \rangle^* = \langle j | \mu_\alpha | n \rangle \quad (2.110)$$

$$\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle = \langle n | \mu_\beta | j \rangle^* \langle j | \mu_\alpha | n \rangle^* \quad (2.111)$$

のように書き表される。

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu}_\alpha &= \alpha_{\alpha\beta}(E_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} \alpha'_{\alpha\beta}(\dot{E}_\beta)_0 + A_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta E_\gamma)_0 + \frac{1}{\omega} A'_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta \dot{E}_\gamma)_0 \\ &\quad + G_{\alpha\beta}(B_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} G'_{\alpha\beta}(\dot{B}_\beta)_0 + \dots\end{aligned}\quad (2.116)$$

$$\begin{aligned}\Theta_{\alpha\beta} &= A_{\gamma,\alpha\beta}(E_\gamma)_0 + \frac{1}{\omega} A'_{\gamma,\alpha\beta}(\dot{E}_\gamma)_0 + C_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\nabla_\gamma E_\delta)_0 + \frac{1}{\omega} C'_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\nabla_\gamma \dot{E}_\delta)_0 \\ &\quad + D_{\gamma,\alpha\beta}(B_\gamma)_0 - \frac{1}{\omega} D'_{\gamma,\alpha\beta}(\dot{B}_\gamma)_0 + \dots\end{aligned}\quad (2.117)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{m}_\alpha &= \chi_{\alpha\beta}(B_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} \chi'_{\alpha\beta}(\dot{B}_\beta)_0 + D_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta E_\gamma)_0 + \frac{1}{\omega} D'_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta \dot{E}_\gamma)_0 \\ &\quad + G_{\beta\alpha}(E_\beta)_0 + \frac{1}{\omega} G'_{\beta\alpha}(\dot{E}_\beta)_0 + \dots\end{aligned}\quad (2.118)$$

ここで、

$$\alpha_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) = \alpha_{\beta\alpha} \quad (2.119)$$

$$\alpha'_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) = -\alpha_{\beta\alpha} \quad (2.120)$$

$$A_{\alpha,\beta\gamma} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = A_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.121)$$

$$A'_{\alpha,\beta\gamma} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = A'_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.122)$$

$$G_{\alpha\beta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \quad (2.123)$$

$$G'_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \quad (2.124)$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | \Theta_{\gamma\delta} | n \rangle) = C_{\gamma\delta,\alpha\beta} \quad (2.125)$$

$$C'_{\alpha\beta,\gamma\delta} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | \Theta_{\gamma\delta} | n \rangle) = -C_{\gamma\delta,\alpha\beta} \quad (2.126)$$

$$D_{\alpha,\beta\gamma} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = D_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.127)$$

$$D'_{\alpha,\beta\gamma} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) = D_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.128)$$

$$\begin{aligned}\chi_{\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re}(\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \\ &\quad + \sum_i \frac{e_i^2}{4m_i} \langle n | r_{i\alpha} r_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta} | n \rangle = \chi_{\beta\alpha}\end{aligned}\quad (2.129)$$

$$\chi'_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im}(\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) = \chi'_{\beta\alpha} \quad (2.130)$$

これらの係数は dynamic molecular property tensor と呼ばれる<sup>24</sup>。その物理的意味としては、例えば  $G_{\alpha\beta}$ 、 $G'_{\alpha\beta}$  は  $n \leftrightarrow j$  の準位間における電気双極子遷移の行列要素と磁気双極子遷移の行列要素の積の和の実部と虚部を表し、 $n \leftrightarrow j$  の準位間の遷移が、電気双極子遷移と磁気双極子遷移の両方について許容である場合に、この項が有限の値となる。

(2.116)、(2.117)、(2.118) の誘起電気磁気モーメントを、以下のように複素数形式で表すと便利である。まず、以下のように complex dynamic molecular property tensor を導入する。

$$\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} = \alpha_{\alpha\beta} - i\alpha'_{\alpha\beta} = \tilde{\alpha}_{\beta\alpha}^* \quad (2.133)$$

$$\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} = A_{\alpha,\beta\gamma} - iA'_{\alpha,\beta\gamma} = \tilde{A}_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.134)$$

$$\tilde{G}_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta} - iG'_{\alpha\beta} \quad (2.135)$$

$$\tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = C_{\alpha\beta,\gamma\delta} - iC'_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \tilde{C}_{\gamma\delta,\alpha\beta}^* \quad (2.136)$$

$$\tilde{D}_{\alpha,\beta\gamma} = D_{\alpha,\beta\gamma} - iD'_{\alpha,\beta\gamma} = \tilde{D}_{\alpha,\gamma\beta} \quad (2.137)$$

$$\tilde{\chi}_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - i\chi'_{\alpha\beta} = \tilde{\chi}_{\beta\alpha}^* \quad (2.138)$$

これらを用いると、誘起電気磁気モーメントは以下のように書き表せる。

$$\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{\alpha} = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}(\tilde{\boldsymbol{E}}_{\beta})_0 + \tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_{\beta}\tilde{\boldsymbol{E}}_{\gamma})_0 + \tilde{G}_{\alpha\beta}(\tilde{\boldsymbol{B}}_{\beta})_0 + \cdots \quad (2.139)$$

$$= \left( \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{i\omega}{c}n_{\gamma}\tilde{A}_{\alpha,\gamma\beta} + \frac{1}{c}\epsilon_{\delta\gamma\beta}n_{\gamma}\tilde{G}_{\alpha\beta} + \cdots \right) (\tilde{\boldsymbol{E}}_{\beta})_0 \quad (2.140)$$

$$\tilde{\boldsymbol{\Theta}}_{\alpha\beta} = \tilde{A}_{\gamma,\alpha\beta}^*(\tilde{\boldsymbol{E}}_{\gamma})_0 + \tilde{D}_{\gamma,\alpha\beta}^*(\tilde{\boldsymbol{B}}_{\gamma})_0 + \tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\nabla_{\gamma}\tilde{\boldsymbol{E}}_{\delta})_0 + \cdots \quad (2.141)$$

$$\tilde{\boldsymbol{m}}_{\alpha} = \tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\tilde{\boldsymbol{B}}_{\beta})_0 + \tilde{G}_{\beta\alpha}^*(\tilde{\boldsymbol{E}}_{\beta})_0 + \tilde{D}_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_{\beta}\tilde{\boldsymbol{E}}_{\gamma})_0 + \cdots \quad (2.142)$$

ここで、物質中の平面波の複素数表示は、

$$\tilde{\boldsymbol{E}}_{\alpha} = \tilde{\boldsymbol{E}}_{\alpha}^{(0)} e^{i(\frac{\omega}{c}\tilde{\boldsymbol{n}}_{\beta}r_{\beta} - \omega t)} \quad (2.143)$$

$$\tilde{\boldsymbol{B}}_{\alpha} = \tilde{\boldsymbol{B}}_{\alpha}^{(0)} e^{i(\frac{\omega}{c}\tilde{\boldsymbol{n}}_{\beta}r_{\beta} - \omega t)} = \frac{1}{c}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}n_{\beta}\tilde{\boldsymbol{E}}_{\gamma} \quad (2.144)$$

としている<sup>25</sup>。 $\tilde{\boldsymbol{n}}$  は複素伝播ベクトルで、

$$\tilde{\boldsymbol{n}} = \boldsymbol{n} + i\boldsymbol{n}' \quad (2.145)$$

と書くと、 $n = |\boldsymbol{n}|$  は屈折率、 $n' = |\boldsymbol{n}'|$  は吸収係数である。

<sup>24</sup>添字の交換に対して、例えば  $\alpha_{\alpha\beta}$  は対称、 $\alpha'_{\alpha\beta}$  は反対称であるが、これは (2.111) より導かれる次の関係式による。

$$\text{Re}(\langle n|\mu_{\alpha}|j\rangle\langle j|\mu_{\beta}|n\rangle) = \text{Re}(\langle n|\mu_{\beta}|j\rangle\langle j|\mu_{\alpha}|n\rangle) \quad (2.131)$$

$$\text{Im}(\langle n|\mu_{\alpha}|j\rangle\langle j|\mu_{\beta}|n\rangle) = -\text{Im}(\langle n|\mu_{\beta}|j\rangle\langle j|\mu_{\alpha}|n\rangle) \quad (2.132)$$

<sup>25</sup>complex dynamic molecular property tensor のマイナス符号は平面波の複素数表示の exponential 内の符号の選び方による。

#### 2.4.4 共鳴周波数近傍の電磁場中の分子

ここまでは、分子の各エネルギー準位は完全に分離しており、寿命は無限であるとみなしていた。しかしながら、共鳴周波数付近では分極率が增大し、電磁波の吸収が生じるので、共鳴現象を正しく取り扱うためには、励起準位における有限のエネルギー幅、すなわち、有限の寿命を考える必要がある。励起状態は有限時間内に他の状態へ緩和する。この遷移確率が小さい場合は、励起状態の複素振幅は指数関数的に減衰すると考えてよく、

$$c(t) = c(0)e^{-\frac{1}{2}\Gamma t} \quad (2.146)$$

と書き表される。ここで、 $\Gamma$  は damping factor、 $1/\Gamma$  は励起状態の縦緩和時間である。このとき、定常状態の波動関数  $\psi_j^{(0)} \exp(-i\omega_j t)$  は、次のような準定常状態となり、

$$\psi_j = \psi_j^{(0)} e^{-i(\hbar\omega_j - \frac{1}{2}i\hbar\Gamma_j)t/\hbar} \quad (2.147)$$

寿命が有限であることによって、エネルギーは

$$\hbar\omega_j \rightarrow \hbar\omega_j - \frac{1}{2}i\hbar\Gamma_j \quad (2.148)$$

と複素数で書き表されるようになる。よって、property tensor(2.119)～(2.130) は、次のように置き換えらえる。

$$\omega_{jn} \rightarrow \tilde{\omega}_{jn} = \omega_{jn} - \frac{1}{2}i\Gamma_j \quad (2.149)$$

このとき、

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} &\rightarrow \frac{1}{(\tilde{\omega}_{jn} - \omega)(\tilde{\omega}_{jn}^* + \omega)} = \frac{1}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_j - \frac{1}{4}\Gamma_j^2} \\ &\simeq \frac{1}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma_j} \\ &= \frac{(\omega_{jn}^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_j^2} \end{aligned} \quad (2.150)$$

ここで、分散型と吸収型の lineshape 関数  $f$ 、 $g$  を導入すると、

$$f \equiv \frac{\omega_{jn}^2 - \omega^2}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_j^2} \quad (2.151)$$

$$g \equiv \frac{\omega\Gamma_j}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_j^2} \quad (2.152)$$

$$(2.153)$$

このとき、

$$\frac{(\omega_{jn}^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j}{(\omega_{jn}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma_j^2} = f + ig \quad (2.154)$$

$f, g$  は、 $\omega_{jn} \sim \omega$  で特定の遷移  $n \rightarrow j$  が引き起こされる共鳴周波数近傍で大きな値を持ち、この領域においては、dynamic molecular property tensor は次のように書きなおすことができる。

$$\alpha_{\alpha\beta} \rightarrow \alpha_{\alpha\beta}^f + i\alpha_{\alpha\beta}^g \quad (2.155)$$

$$\alpha_{\alpha\beta}^f = \frac{2}{\hbar} f \omega_{jn} \operatorname{Re} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) \quad (2.156)$$

$$\alpha_{\alpha\beta}^g = \frac{2}{\hbar} g \omega_{jn} \operatorname{Re} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) \quad (2.157)$$

その他の dynamic molecular property tensor についても同様の書き換えが可能である。

ここで、誘起電気磁気モーメント (2.139)、(2.141)、(2.142) を、複素共役を使わない以下の表式に書き換えておく。

$$\tilde{\mu}_\alpha = \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta \tilde{E}_\gamma)_0 + \tilde{G}_{\alpha\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \dots \quad (2.158)$$

$$\tilde{\Theta}_{\alpha\beta} = \tilde{\mathcal{A}}_{\gamma,\alpha\beta}(\tilde{E}_\gamma)_0 + \tilde{\mathcal{D}}_{\gamma,\alpha\beta}(\tilde{B}_\gamma)_0 + \tilde{C}_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\nabla_\gamma \tilde{E}_\delta)_0 + \dots \quad (2.159)$$

$$\tilde{m}_\alpha = \tilde{\chi}_{\alpha\beta}(\tilde{B}_\beta)_0 + \tilde{\mathcal{G}}_{\alpha\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{D}_{\alpha,\beta\gamma}(\nabla_\beta \tilde{E}_\gamma)_0 + \dots \quad (2.160)$$

ここで、

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}}_{\gamma,\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} [\omega_{jn} \operatorname{Re} (\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | \mu_\gamma | n \rangle) \\ &\quad + i\omega \operatorname{Im} (\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | \mu_\gamma | n \rangle)] \\ &= A_{\gamma,\alpha\beta} + iA'_{\gamma,\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.161)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{D}}_{\gamma,\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} [\omega_{jn} \operatorname{Re} (\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | m_\gamma | n \rangle) \\ &\quad + i\omega \operatorname{Im} (\langle n | \Theta_{\alpha\beta} | j \rangle \langle j | m_\gamma | n \rangle)] \\ &= D_{\gamma,\alpha\beta} + iD'_{\gamma,\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.162)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}_{\gamma,\alpha\beta} &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{1}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} [\omega_{jn} \operatorname{Re} (\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle) \\ &\quad + i\omega \operatorname{Im} (\langle n | m_\alpha | j \rangle \langle j | \mu_\beta | n \rangle)] \\ &= G_{\beta\alpha} + iG'_{\beta\alpha} \end{aligned} \quad (2.163)$$

$$(2.164)$$

とおいた。

## 2.4.5 旋光性の導出

### 物質中の光の伝播方程式の導出

物質が非導電性の場合、(2.143)、(2.144) で導入した平面波の複素電磁場ベクトルに対する Maxwell 方程式は、

$$\frac{1}{c} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \tilde{E}_\gamma = \tilde{B}_\alpha \quad (2.165)$$

$$\frac{1}{c} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \tilde{H}_\gamma = -\tilde{D}_\alpha \quad (2.166)$$



と書ける。また、 $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{D}$  及び  $\mathbf{B}$  と  $\mathbf{H}$  に関する物質の構成方程式を、

$$\tilde{D}_\alpha = \tilde{\epsilon}_{\alpha\beta} \epsilon_0 \tilde{E}_\beta \quad (2.167)$$

$$\tilde{B}_\alpha = \tilde{\mu}_{\alpha\beta} \mu_0 \tilde{H}_\beta \quad (2.168)$$

と書く。 $\tilde{\mathbf{D}}$  と  $\tilde{\mathbf{H}}$  は、物質中の分極  $\tilde{\mathbf{P}}$ 、四重極分極  $\tilde{\mathbf{Q}}$ 、磁化  $\tilde{\mathbf{M}}$  を用いて以下のように書ける<sup>26</sup>。

$$\tilde{D}_\alpha = \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + \tilde{P}_\alpha - \nabla_\beta \tilde{Q}_{\alpha\beta} \quad (2.169)$$

$$\tilde{H}_\alpha = \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\alpha - \tilde{M}_\alpha \quad (2.170)$$

巨視的な物理量としての多重極分極は、多重極モーメントと次の関係にある。

$$\tilde{P}_\alpha = N \langle \tilde{\mu}_\alpha \rangle \quad (2.171)$$

$$\tilde{Q}_{\alpha\beta} = N \langle \tilde{\Theta}_{\alpha\beta} \rangle \quad (2.172)$$

$$\tilde{M}_\alpha = N \langle \tilde{m}_\alpha \rangle \quad (2.173)$$

ここで、 $N$  は単位体積あたりの分子数、 $\langle \rangle$  はそれぞれの物理量の統計平均を表す。なお、ここでは分子の配向はそろっていると仮定している。ここで、

$$\tilde{H}_\gamma = \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma - \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma + \tilde{H}_\gamma \quad (2.174)$$

と書くと、(2.169)、(2.170) は一つにまとめることができ<sup>27</sup>、

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma - \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma + \tilde{H}_\gamma \right) &= -\tilde{D}_\alpha \\ \frac{1}{c\mu_0} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{c} \tilde{n}_\delta \epsilon_{\gamma\delta\epsilon} \tilde{H}_\epsilon \right) + \tilde{D}_\alpha - \frac{1}{c\mu_0} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma - \tilde{H}_\gamma \right) &= 0 \\ \therefore \tilde{n}_\alpha \tilde{n}_\beta \tilde{E}_\beta - \tilde{n}^2 \tilde{E}_\alpha + \mu_0 c^2 \tilde{D}'_\alpha &= 0 \end{aligned} \quad (2.175)$$

ここで、

$$\tilde{D}'_\alpha = \tilde{D}_\alpha - \frac{1}{c\mu_0} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \left( \frac{1}{\mu_0} \tilde{B}_\gamma - \tilde{H}_\gamma \right) \quad (2.176)$$

とおいた。もし、透磁率が等方的でその値が 1 であれば、 $\tilde{\mathbf{B}} = \mu_0 \tilde{\mathbf{H}}$  となるため、 $\tilde{\mathbf{D}}'$  は  $\tilde{\mathbf{D}}$  と一致し、(2.175) が非導電性結晶中の光の伝播を記述するための基本方程式となる。

(2.169)~(2.173) を (2.176) に代入すると、

$$\tilde{D}'_\alpha = \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + \tilde{P}_\alpha - \nabla_\beta \tilde{Q}_{\alpha\beta} - \frac{1}{c} \tilde{n}_\beta \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \tilde{M}_\gamma \quad (2.177)$$

$$= \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + N \left( \tilde{\mu}_\alpha - \nabla_\gamma \tilde{\Theta}_{\alpha\gamma} - \frac{1}{c} \tilde{n}_\gamma \epsilon_{\alpha\gamma\delta} m_\delta \right) \quad (2.178)$$

<sup>26</sup>証明は付録 C 参照

<sup>27</sup>ベクトル公式

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

を用いる。

ここで、簡単のため統計平均を表すブラケットは省略し、また、Einstein summation convention の適用される添字の文字を一部変更した。ここで、(2.158)(2.159)(2.160) で表される molecular polarizability tensor を用いて (2.178) を書き直すと、

$$\begin{aligned}
\tilde{D}'_\alpha &= \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + N \left[ \left\{ \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{A}_{\alpha,\gamma\beta}(\nabla_\gamma \tilde{E}_\beta)_0 + \tilde{G}_{\alpha\delta}(\tilde{B}_\delta)_0 \right\} \right. \\
&\quad \left. - \nabla_\gamma \left\{ \tilde{\mathcal{A}}_{\beta,\alpha\gamma}(\tilde{E}_\beta)_0 \right\} - \frac{1}{c} \tilde{n}_\gamma \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \dots \right] \\
&= \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + N \left[ \tilde{\alpha}_{\alpha\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + (\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} - \tilde{\mathcal{A}}_{\beta,\alpha\gamma})(\nabla_\gamma \tilde{E}_\beta)_0 \right. \\
&\quad \left. + \tilde{G}_{\alpha\delta} \left\{ \frac{1}{c} \epsilon_{\delta\gamma\beta} n_\gamma(\tilde{E}_\beta)_0 \right\} - \frac{1}{c} \tilde{n}_\gamma \epsilon_{\alpha\gamma\delta} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\beta}(\tilde{E}_\beta)_0 + \dots \right] \\
&= \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + N \left[ \tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \frac{i\omega}{c} \tilde{n}_\gamma (\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} - \tilde{\mathcal{A}}_{\beta,\alpha\gamma}) + \frac{\tilde{n}_\gamma}{c} (\epsilon_{\delta\gamma\beta} \tilde{G}_{\alpha\delta} + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\beta}) + \dots \right] (\tilde{E}_\beta)_0
\end{aligned} \tag{2.179}$$

ここで、

$$\tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{c} \left[ i\omega (\tilde{A}_{\alpha,\beta\gamma} - \tilde{\mathcal{A}}_{\beta,\alpha\gamma}) + \epsilon_{\delta\gamma\beta} \tilde{G}_{\alpha\delta} + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} \tilde{\mathcal{G}}_{\delta\beta} \right] \tag{2.180}$$

とおくと、(2.179) は、添字の 0 を省略して、

$$\tilde{D}'_\alpha = \epsilon_0 \tilde{E}_\alpha + N (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \tilde{n}_\gamma \tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} + \dots) \tilde{E}_\beta \tag{2.181}$$

となる。

物質が完全に等方的、もしくは伝播方向に対して垂直な面内では等方的である場合は、

$$\tilde{\mathbf{n}} \cdot \tilde{\mathbf{E}} = 0 \tag{2.182}$$

であり、このとき、(2.175) は、下のようになる。

$$\left[ (\tilde{n}^2 - 1) \delta_{\alpha\beta} - \mu_0 c^2 N (\tilde{\alpha}_{\alpha\beta} + \tilde{n}_\gamma \tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} + \dots) \right] \tilde{E}_\beta = 0 \tag{2.183}$$

また、上で導入した  $\tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma}$  を実部と虚部に分けて書くと、

$$\tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} = \zeta_{\alpha\beta\gamma} - i \zeta'_{\alpha\beta\gamma} \tag{2.184}$$

ここで、

$$\zeta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{c} \left[ \omega (A'_{\alpha,\beta\gamma} + A'_{\beta,\alpha\gamma}) + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} G_{\beta\delta} + \epsilon_{\delta\gamma\beta} G_{\alpha\delta} \right] \tag{2.185}$$

$$\zeta'_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{1}{c} \left[ \omega (A_{\alpha,\beta\gamma} - A_{\beta,\alpha\gamma}) + \epsilon_{\delta\gamma\alpha} G'_{\beta\delta} - \epsilon_{\delta\gamma\beta} G'_{\alpha\delta} \right] \tag{2.186}$$

ここで、添字  $\alpha, \beta$  の入れ替えに対して実部は対称、虚部は反対称であるから、

$$\tilde{\zeta}_{\alpha\beta\gamma} = \tilde{\zeta}_{\beta\alpha\gamma}^* \tag{2.187}$$

となる。

## 円偏光に対する応答

$z$  方向に伝播する右回り円偏光  $\tilde{\mathbf{E}}_R$  および左回り円偏光  $\tilde{\mathbf{E}}_L$  は以下のように表される。

$$\tilde{E}_{R\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}}E^{(0)}(i\alpha - j\alpha)\exp\left[i\left(\frac{\omega}{c}\tilde{n}_\beta^R r_\beta - \omega t\right)\right] \quad (2.188)$$

$$\tilde{E}_{L\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}}E^{(0)}(i\alpha + j\alpha)\exp\left[i\left(\frac{\omega}{c}\tilde{n}_\beta^L r_\beta - \omega t\right)\right] \quad (2.189)$$

ここで、 $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$  はそれぞれ  $x$  軸方向、 $y$  軸方向の単位ベクトルである。

$z$  方向に伝播する円偏光は、

$$\tilde{E}_{Ry} = -i\tilde{E}_{Rx}, \quad \tilde{E}_{Ly} = i\tilde{E}_{Lx}, \quad \tilde{E}_{Rz} = \tilde{E}_{Lz} = 0 \quad (2.190)$$

かつ

$$\tilde{n}_x = \tilde{n}_y = 0, \quad \tilde{n}_z = 1 \quad (2.191)$$

であるから、(2.183) は、 $\alpha = x$  の場合、

$$[(\tilde{n}^R)^2 - 1] - \mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\zeta}_{xxz} - i(\tilde{\alpha}_{xy} + \tilde{\zeta}_{xyz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.192)$$

$$[(\tilde{n}^L)^2 - 1] - \mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\zeta}_{xxz} + i(\tilde{\alpha}_{xy} + \tilde{\zeta}_{xyz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.193)$$

また、 $\alpha = y$  の場合、

$$[(\tilde{n}^R)^2 - 1] - \mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{yyz} + i(\tilde{\alpha}_{yx} + \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.194)$$

$$[(\tilde{n}^L)^2 - 1] - \mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{yyz} - i(\tilde{\alpha}_{yx} + \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.195)$$

辺々たすと、

$$[(\tilde{n}^R)^2 - 1] - \frac{1}{2}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} - i(\tilde{\alpha}_{xy} - \tilde{\alpha}_{yx}) - i(\tilde{\zeta}_{xyz} - \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.196)$$

$$[(\tilde{n}^L)^2 - 1] - \frac{1}{2}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} + i(\tilde{\alpha}_{xy} - \tilde{\alpha}_{yx}) + i(\tilde{\zeta}_{xyz} - \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] = 0 \quad (2.197)$$

となる。分子が十分希薄であると仮定すると、上式の第二項は非常に小さいので、以下のように書ける。

$$\tilde{n}^R \approx 1 + \frac{1}{4}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} - i(\tilde{\alpha}_{xy} - \tilde{\alpha}_{yx}) - i(\tilde{\zeta}_{xyz} - \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] \quad (2.198)$$

$$\tilde{n}^L \approx 1 + \frac{1}{4}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} + i(\tilde{\alpha}_{xy} - \tilde{\alpha}_{yx}) + i(\tilde{\zeta}_{xyz} - \tilde{\zeta}_{yxz}) + \dots \right] \quad (2.199)$$

(2.133),(2.187) であるから、

$$\tilde{n}^R \approx 1 + \frac{1}{4}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} - 2(\alpha'_{xy} + \zeta'_{xyz}) + \dots \right] \quad (2.200)$$

$$\tilde{n}^L \approx 1 + \frac{1}{4}\mu_0 c^2 N \left[ \tilde{\alpha}_{xx} + \tilde{\alpha}_{yy} + \tilde{\zeta}_{xxz} + \tilde{\zeta}_{yyz} + 2(\alpha'_{xy} + \zeta'_{xyz}) + \dots \right] \quad (2.201)$$

よって、

$$\tilde{n}^L - \tilde{n}^R = \mu_0 c^2 N (\alpha'_{xy} + \zeta'_{xyz}) \quad (2.202)$$

$$= \mu_0 c N \left\{ c\alpha'_{xy} - [\omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) + \epsilon_{\delta zx} G'_{y\delta} - \epsilon_{\delta zy} G'_{x\delta}] \right\} \quad (2.203)$$

$$= \mu_0 c N [c\alpha'_{xy} - \omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) - G'_{yy} - G'_{xx}] \quad (2.204)$$

試料の厚さを  $l$  とすると、(2.9)(2.12) より、旋光角  $\Delta\theta$ 、楕円率角  $\eta$  はそれぞれ、

$$\Delta\theta = \frac{\omega l}{2c} (n^L - n^R) = \frac{\omega l}{2c} \text{Re} [\tilde{n}^L - \tilde{n}^R] \quad (2.205)$$

$$\eta = \frac{\omega l}{2c} [(n')^L - (n')^R] = \frac{\omega l}{2c} \text{Im} [\tilde{n}^L - \tilde{n}^R] \quad (2.206)$$

と表されるから、(2.204) より、

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\omega\mu_0 l \cdot \text{Re} [c\alpha'_{xy} - \omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) - G'_{yy} - G'_{xx}] \quad (2.207)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\omega\mu_0 l N \cdot \text{Im} [c\alpha'_{xy} - \omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) - G'_{yy} - G'_{xx}] \quad (2.208)$$

とくに、共鳴周波数近傍においては、(2.155) の lineshape 関数を用いると、

$$n^L - n^R = \mu_0 c N [c\alpha'^f_{xy} - \omega(A^f_{x,yz} - A^f_{y,xz}) - G'^f_{yy} - G'^f_{xx}] \quad (2.209)$$

$$(n')^L - (n')^R = \mu_0 c N [c\alpha'^g_{xy} - \omega(A^g_{x,yz} - A^g_{y,xz}) - G'^g_{yy} - G'^g_{xx}] \quad (2.210)$$

と表されるため、

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\omega\mu_0 l N [c\alpha'^f_{xy} - \omega(A^f_{x,yz} - A^f_{y,xz}) - G'^f_{yy} - G'^f_{xx}] \quad (2.211)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\omega\mu_0 l N [c\alpha'^g_{xy} - \omega(A^g_{x,yz} - A^g_{y,xz}) - G'^g_{yy} - G'^g_{xx}] \quad (2.212)$$

と書ける。

ここで、分極  $\alpha'_{\alpha\beta}$  は次節で示すように時間に対して反対称であり、これは磁気光学活性に寄与するものである。外部磁場や磁化のない状況でも発現する自然光学活性は、電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントの干渉項  $G'_{\alpha\beta}$  および電気双極子モーメントと電気四重極子モーメントの干渉項  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  の寄与によって発現することがわかる。

また、(2.207)(2.208) より、偏光回転  $\Delta\theta$  は応答関数の実部に、楕円率角  $\eta$  は虚部に対応していることがわかるので、両者は独立な関数ではなく、以下の Kramers-Kronig の関係が成り立つ。

$$\Delta\theta(f_\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\Delta\eta(g_\xi) d\xi}{\xi(\xi^2 - \omega^2)} \quad (2.213)$$

$$\eta(g_\omega) = -\frac{2\omega^3}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\Delta\theta(f_\xi) d\xi}{\xi^2(\xi^2 - \omega^2)} \quad (2.214)$$

ここで、 $\mathcal{P}$  は主値積分を表す。

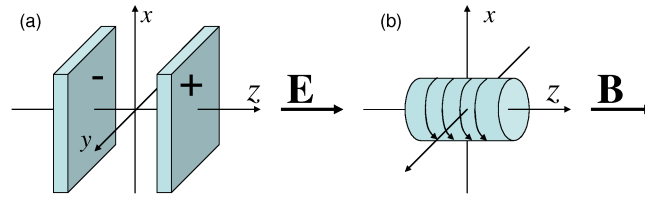


図 2.7: (a) 反対の電荷を持つ平行平板によって生じる電場 (b) 円電流によって生じる磁場

## 2.5 光学応答と物質の対称性

### 2.5.1 ベクトルに対する空間反転操作と時間反転操作

時間反転操作とは、原点に対して全ての空間座標を反転させることであり、parity operator  $P$  を用いて表される。すなわち、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$  であるとき、

$$P\mathbf{r} = (-x, -y, -z) \quad (2.215)$$

となる。

一方、time-reversal operator  $T$  で表される時間反転操作は、全ての物理量の時間発展を反転させる操作であり、時間座標  $t$  を  $-t$  で置き換えることに相当する。

空間反転  $P$  によって符号を変えるベクトルは極性ベクトル (polar vector) と呼ばれ、例えば位置座標ベクトル  $\mathbf{r}$  などがそれにあたる。一方、 $P$  によって符号を変えないベクトルは軸性ベクトル (axial vector)<sup>28</sup> と呼ばれ、例えば角運動量ベクトル  $\mathbf{L}$  などがそれにあたる。なぜなら、 $\mathbf{L}$  は位置ベクトル  $\mathbf{r}$  と運動量ベクトル  $\mathbf{p}$  という二つの極性ベクトルの積で表され、

$$P\mathbf{L} = P(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = (-\mathbf{r}) \times (-\mathbf{p}) = \mathbf{L} \quad (2.216)$$

となるからである。

位置ベクトルのような、時間反転  $T$  によってその符号を変えないベクトルは time-even と呼ばれ、速度ベクトルのような  $T$  によって符号の反転するベクトルは time-odd と呼ばれる。

また、方向を持たないスカラー量でありながら、空間反転  $P$  によってその符号を変える物理量は pseudoscalar (擬スカラー) と呼ばれる。光学活性による偏光回転角は pseudoscalar である。

ここで、電場  $\mathbf{E}$  と磁場  $\mathbf{B}$  の  $P$ 、 $T$  に対する振る舞いを考える。図 2.7(a) のように、反対の電荷を持つ平行平板によって生じる電場  $\mathbf{E}$  を考えると、空間反転  $P$  によって平面平板は位置が逆になるため、 $\mathbf{E}$  の符号は変わる。一方、平板内の電荷は時間的に不変であるため、時間反転  $T$  では変化しない。すなわち、 $\mathbf{E}$  は polar かつ time-even なベクトルである。一方、図 2.7(b) のような、円筒形に流れる電流によって生じる磁場を考えると、電子の運動の方向は、時間反転  $T$  では逆転するが、空間反転  $P$  では変化しない。すなわち、 $\mathbf{B}$  は axial かつ time-odd なベクトルである。

<sup>28</sup>極性ベクトルは true vector、軸性ベクトルは pseudo vector とも呼ばれる。

電磁気学の基本法則 (Maxwell 方程式と電磁場中での電子の運動方程式) が空間反転操作及び時間反転操作に対して不変であることは容易に示すことができる。例えば、(1.3) に対する  $P$ 、 $T$  操作を考えると、

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{P} (-\nabla) \times (-\mathbf{E}) = -\frac{\partial(+\mathbf{B})}{\partial(+t)} \\ \xrightarrow{T} (+\nabla) \times (+\mathbf{E}) = -\frac{\partial(-\mathbf{B})}{\partial(-t)} \end{array} \right. \quad (2.217)$$

となり、 $P$ 、 $T$  操作を施しても式は形を変えない。他の式に関しても同様に  $PT$  不変であることを示せる。

## 2.5.2 空間反転操作と時間反転操作に対するテンソルの対称性

前節の結果をふまえて、molecular property tensor を空間反転操作と時間反転操作に対する対称性で分類することが可能である。たとえば、

$$\mu_\alpha = \alpha_{\alpha\beta} E_\beta \quad (2.218)$$

という関係式は、 $\boldsymbol{\mu}$  と  $\mathbf{E}$  という観測可能な二つの物理量を表すベクトルが、property tensor  $\alpha_{\alpha\beta}$  によって関連づけられていることを意味する。そのため、ベクトルの  $P$ 、 $T$  に対する振る舞いがわかっているならば、property tensor の反転操作に対する応答も直ちに判明する。この場合、 $\boldsymbol{\mu}$ 、 $\mathbf{E}$  は両方ともに polar かつ time-even であるため、 $\alpha_{\alpha\beta}$  は二階の polar time-even なテンソルである。(2.116)、(2.117)、(2.118) について同様の考察を行うことによって、molecular property tensor の空間反転  $P$  と時間反転  $T$  に対する振る舞いを明らかにすることができる<sup>29</sup>。結果を表 2.1 に示す。

## 2.5.3 Neumann の原理

Neumann の原理とは、「物質のどのような物性であっても、その対称性は少なくともその物質の持つ点群の対称性を持たなければいけない」ということを主張するものである。すなわち、物性として観測される物理量の対称性は、その物質の持つ対称性を反映したものになる。逆に言えば、その系の点群に含まれない対称性を、物性テンソルが有することははない。

<sup>29</sup> $P$ 、 $T$  に対する、空間および時間微分の振る舞いは以下のようになる。

$$P(\nabla) = P\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial(-x)}, \frac{\partial}{\partial(-y)}, \frac{\partial}{\partial(-z)}\right) = -\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = -\nabla \quad (2.219)$$

$$T(\nabla) = \nabla \quad (2.220)$$

$$P\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial t} \quad (2.221)$$

$$T\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial(-t)} = -\frac{\partial}{\partial t} \quad (2.222)$$

表 2.1: Molecular property tensor の空間反転操作および時間反転操作に対する振る舞い

Molecular property tensor	Space inversion $P$	Time reversal $T$
$\mu_\alpha$	polar	even
$m_\alpha$	axial	odd
$\alpha_{\alpha\beta}$	polar	even
$\alpha'_{\alpha\beta}$	polar	odd
$A_{\alpha,\beta\gamma}$	polar	even
$A'_{\alpha,\beta\gamma}$	polar	odd
$G_{\alpha\beta}$	axial	odd
$G'_{\alpha\beta}$	axial	even
$C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$	polar	even
$C'_{\alpha\beta,\gamma\delta}$	polar	odd
$D_{\alpha,\beta\gamma}$	axial	odd
$D'_{\alpha,\beta\gamma}$	axial	even
$\chi_{\alpha\beta}$	polar	even
$\chi'_{\alpha\beta}$	polar	odd

#### 2.5.4 物質の対称性とテンソル成分

Neumann の原理により、物質の有する対称性を考えることによって、物性テンソルのゼロ成分とノンゼロ成分を明らかにすることができる。

物性テンソルの極性と rank が決まれば、対称操作を表す行列をかけることによって、対称操作後の行列の成分が計算できる。物質の有する対称性に相当する対称操作であれば、Neumann の原理により、変換前と変換後の物性テンソルは等しくならなければならない。これによって、各テンソル成分が有限の値を持つかどうかということと成分間の関係を知ることができる。簡単な具体例を以下に述べる。

共通の原点  $\mathbf{o}$  の周りでの  $xyz$  座標系から  $x'y'z'$  座標系への変換を考える。この回転変換は、9 個の方向余弦  $l_{\lambda'\alpha}$  で特徴づけられる。例えば、 $\cos^{-1} l_{x'y}$  は  $x'$  軸と  $y$  軸の間の角度に相当する<sup>30</sup>。あるベクトル  $\mathbf{V}$  の  $xyz$  座標系における成分表示  $(V_x, V_y, V_z)$  と、 $x'y'z'$  座標系における成分表示  $(V_{x'}, V_{y'}, V_{z'})$  とは方向余弦を使って次のように関係づけられる。

$$V_{x'} = l_{x'x}V_x + l_{x'y}V_y + l_{x'z}V_z \quad (2.225)$$

$$V_{y'} = l_{y'x}V_x + l_{y'y}V_y + l_{y'z}V_z \quad (2.226)$$

$$V_{z'} = l_{z'x}V_x + l_{z'y}V_y + l_{z'z}V_z \quad (2.227)$$

<sup>30</sup>方向余弦は直交関係を満たす。すなわち、

$$l_{\lambda'\alpha}l_{\mu'\alpha} = \delta_{\lambda'\mu'} \quad (2.223)$$

$$l_{\lambda'\alpha}l_{\lambda'\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.224)$$

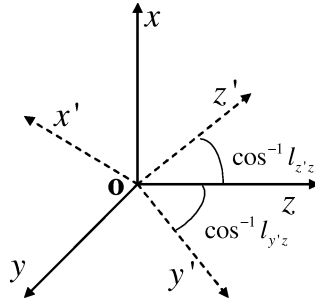


図 2.8: 方向余弦の定義

これらはまとめて、

$$V_{\lambda'} = l_{\lambda'\alpha} V_{\alpha} \quad (2.228)$$

と書ける。また、逆の変換表式は、

$$V_{\alpha} = l_{\lambda'\alpha} V_{\lambda'} \quad (2.229)$$

となる。

このような座標変換に伴うテンソル変換を一般化した表式は次のようになる。

極性テンソル  $P$  の場合、

$$P_{\lambda'\mu'\nu'\dots} = l_{\lambda'\alpha} l_{\mu'\beta} l_{\nu'\gamma} \dots P_{\alpha\beta\gamma\dots} \quad (2.230)$$

軸性テンソル  $A$  の場合、

$$A_{\lambda'\mu'\nu'\dots} = (\pm) l_{\lambda'\alpha} l_{\mu'\beta} l_{\nu'\gamma} \dots A_{\alpha\beta\gamma\dots} \quad (2.231)$$

ここで、軸性テンソルの場合の右辺の複合は、例えば鏡像操作のような、右手系左手系の変化を伴う変換 (improper rotation) の場合には  $-$  符号をとり、例えば回転操作のような右手系左手系の変化を伴わない変換 (proper rotation) の場合には  $+$  符号をとる。

Neumann の原理に従うと、物質の属する変換群の規約表現の行列要素を  $\sigma_{\lambda\alpha}$  とすれば、極性テンソルの場合、

$$P_{\lambda'\mu'\nu'\dots} = P_{\lambda\mu\nu\dots} = \sigma_{\lambda\alpha} \sigma_{\mu\beta} \sigma_{\nu\gamma} \dots P_{\alpha\beta\gamma\dots} \quad (2.232)$$

軸性テンソルの場合、

$$A_{\lambda'\mu'\nu'\dots} = A_{\lambda\mu\nu\dots} = (\pm) \sigma_{\lambda\alpha} \sigma_{\mu\beta} \sigma_{\nu\gamma} \dots A_{\alpha\beta\gamma\dots} \quad (2.233)$$

となる。

ここで、(2.158) 式に現れる molecular property tensor  $G_{\alpha\beta}$  を例として上記のテンソル変換を適用してみる。以下の表記では複素数を表すチルダおよび添字の 0 は省略する。

$$\mu_{\alpha} = G_{\alpha\beta} B_{\beta} \quad (2.234)$$



まず、 $\mu_\alpha$  は極性ベクトル、 $B_\beta$  は軸性ベクトルであるため、 $G_{\alpha\beta}$  は二階の軸性テンソルである<sup>31</sup>。いま、 $z$  軸周りに対する 4 回回転対称性 ( $C_4$ ) を有している物質を考えることにする。 $C_4$  操作 ( $90^\circ$  回転) の座標変換を表す行列  $[l_{\lambda'\alpha}]$  は、

$$[l_{\lambda'\alpha}] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.235)$$

すなわち、

$$l_{x'y} = l_{z'z} = 1, \quad l_{y'x} = -1 \quad \text{その他の要素は } 0 \quad (2.236)$$

である。 $C_4$  操作は proper rotation であるから、 $G_{\alpha\beta}$  の変換は次のように表せる。

$$G_{\lambda'\mu'} = +l_{\lambda'\alpha}l_{\mu'\beta}G_{\alpha\beta} \quad (2.237)$$

上式を用いて具体的に  $G_{\lambda'\mu'}$  を計算していくと、一般に  $G_{\lambda'\mu'}$  の各要素は  $G_{\alpha\beta}$  の 9 個の項の和で表されるが、(2.236) の関係によってその 9 個の項のうち 1 個の項以外は全てゼロになる。例えば、

$$G_{x'x'} = \sum_{\alpha,\beta} l_{x'\alpha}l_{x'\beta}G_{\alpha\beta} = l_{x'y}l_{x'y}G_{yy} = G_{yy} \quad (2.238)$$

$$G_{x'y'} = \sum_{\alpha,\beta} l_{x'\alpha}l_{y'\beta}G_{\alpha\beta} = l_{x'y}l_{y'x}G_{yx} = -G_{yx} \quad (2.239)$$

であり、全ての項について同様の計算を行うと、

$$[G_{\lambda'\mu'}] = \begin{pmatrix} G_{yy} & -G_{yx} & G_{yz} \\ -G_{xy} & G_{xx} & -G_{xz} \\ G_{zy} & -G_{zx} & G_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.240)$$

となる。ここで、Neumann の原理により、 $[G_{\lambda'\mu'}] = [G_{\alpha\beta}]$  でなければならないから、

$$\begin{pmatrix} G_{yy} & -G_{yx} & G_{yz} \\ -G_{xy} & G_{xx} & -G_{xz} \\ G_{zy} & -G_{zx} & G_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{xx} & G_{xy} & G_{xz} \\ G_{yx} & G_{yy} & G_{yz} \\ G_{zx} & G_{zy} & G_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.241)$$

であり、両辺の各要素を比較すると、

$$G_{xx} = G_{yy} \quad (2.242)$$

$$G_{xy} = -G_{yx} \quad (2.243)$$

$$G_{xz} = G_{yz} = -G_{zx} = 0 \quad (2.244)$$

$$G_{zx} = G_{zy} = -G_{yz} = 0 \quad (2.245)$$

よって、

$$[G_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} G_{xx} & G_{xy} & 0 \\ -G_{xy} & G_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & G_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.246)$$

<sup>31</sup>molecular property tensor の極性軸性の区別は、表 2.1 を参照すれば直ちにわかる。

表 2.2: 物質の属する点群についてのテンソルの分類

点群の Schönflies 記号	Polar tensor of even rank m	Axial tensor of even rank m	Polar tensor of odd rank n	Axial tensor of odd rank n
$C_4$	$F_m$	$F_m$	$F_n$	$F_n$
$C_{4v}$	$H_m$	$I_m$	$I_n$	$H_n$
$C_{4h}$	$F_m$	-	-	$F_n$

表 2.3: 二階のテンソルにおける成分間関係

m=2	$xx$	$yy$	$zz$	$xy$	$yx$	$xz(2)$	$yz(2)$
$F_2$	$xx$	$xx$	$zz$	$xy$	$-xy$	0	0
$H_2$	$xx$	$xx$	$zz$	0	0	0	0
$I_2$	0	0	0	$xy$	$-xy$	0	0

表 2.4: 三階のテンソルにおける成分間関係

n=3	$\cdots$	$xyz$	$\cdots$	$yxz$	$\cdots$
$F_3$	$\cdots$	$xyz$	$\cdots$	$-xyz$	$\cdots$
$I_3$	$\cdots$	0	$\cdots$	0	$\cdots$

と書けることがわかった。

以上のようなテンソルの成分計算の結果は、①テンソルの極性及び軸性の区別、②テンソルの階数、③物質の有する対称性の3つの要素によって決まる。そのため、これらの点について場合分けをした計算結果がすでに表になっており、それらを見ればすぐに結果がわかるようになっている。例として、文献 [36]4.4.4 節 Table 4.2 にある表の一部を表 2.2、表 2.3 に示す。表 2.2 は考えるテンソルの性質 (極性軸性の区別及びランク) と物質の属する点群の関係について場合分けする表であり、表 2.3 がテンソルの成分間関係を与える表である。表 2.3 では、最上行の記号が各テンソル成分に相当し、該当行に書かれた記号との対応を見ることで成分間関係がわかる。

上で計算した  $C_4$  対称性を有する場合の二階の軸性テンソル  $G_{\alpha\beta}$  は、表 2.2 の  $F_m : m = 2$  に該当し、表 2.3 の  $F_2$  の行を見ると、確かに (2.246) で求めた結果と同じ関係が記載されていることがわかる。

### 2.5.5 光学活性とキラリティ

(2.207) で導いたように、光学活性による偏光回転は次のように表される。

$$\Delta\theta = \frac{1}{2}\omega\mu_0lN [c\alpha'_{xy} - \omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) - G'_{yy} - G'_{xx}] \quad (2.247)$$

まず、電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントの干渉効果  $G'_{\alpha\beta}$  からの寄与である  $G'_{xx} + G'_{yy}$  と物質の対称性の関係を調べる。

表 2.1 を参照すると、 $G'_{\alpha\beta}$  は二階の軸性ベクトルであることがわかる。このとき、物質の対称性が  $C_4$  である場合は、表 2.2 の  $F_m : m = 2$  に属するため、表 2.3 の対応する箇所を見ると、 $xx$  成分及び  $yy$  成分は有限の値を持ち、 $G'_{xx} + G'_{yy} = 2G'_{xx} \neq 0$  となることがわかる。一方、物質の対称性が鏡映対称性を有する  $C_{4v}$  である場合は、表 2.2 の  $I_m : m = 2$  に属するため、表 2.3 の対応する箇所を見ると、 $xx$  成分  $yy$  成分ともにゼロとなることがわかる。すなわち、物質の対称性が  $C_4$  の場合は  $G'_{\alpha\beta}$  からの寄与が光学活性として発現するのに対し、 $C_{4v}$  の場合は発現しない。

三階極性テンソルである  $A_{x,yz}$ 、 $A_{y,xz}$  についても表 2.4 を参照して同様の作業を行うと、物質の対称性が  $C_4$  の場合は有限の値になり、 $C_{4v}$  の場合はゼロとなることがわかる。

他の対称性についても同様の考察を進めると、光学活性が発現するのは、 $C_n$ 、 $D_n$ 、 $O$ 、 $T$  といった、物質が鏡映対称性を有しない点群に属する場合、すなわちキラル物質の場合のみであることがわかる。

## 2.6 二つの考え方の等価性

最後に、2.4 節でのミクロスコピックな視点に基づく議論と、2.3 節での空間分散効果の議論は、等価な結論を与えていることを確認する。

透明かつ磁場、磁化がない場合を考える。このとき、(2.133)(2.185)(2.186) の形で (2.181) の展開項に含まれる molecular property moment のうち、表 2.1 で time-odd の成分はゼロになるので、(2.181) は、

$$D'_\alpha = \epsilon_0 E_\alpha + N [\alpha_{\alpha\beta}(f) - i n_\gamma \zeta'_{\alpha\beta\gamma}(f) + \dots] E_\beta \quad (2.248)$$

ここで、誘電率テンソルを

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_0 \delta_{\alpha\beta} + N \alpha_{\alpha\beta}(f) \quad (2.249)$$

と定義し、旋回ベクトル  $\mathbf{g}$  を以下のように導入する。

$$N n_\gamma \zeta'_{\alpha\beta\gamma}(f) = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} g_\gamma \quad (2.250)$$

このとき、 $\mathbf{D}'$  と  $\mathbf{E}$  の間の関係式は、

$$D'_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta} E_\beta - i \epsilon_{\alpha\beta\gamma} g_\gamma E_\beta \quad (2.251)$$

となり、これは (2.45) と等価な式である。

また、(2.39) と (2.250) を比較すると、

$$N \zeta'_{\alpha\beta\gamma}(f) = \frac{\omega}{c} \gamma_{\alpha\beta\gamma} \quad (2.252)$$

これは、磁気双極子モーメント及び電気四重極子モーメントに関係付けられる molecular property tensor は、一次の空間分散項の係数  $\gamma_{\alpha\beta\gamma}$  に対応するものであることを示している。

# 第3章 金属及び誘電体周期構造における電磁波の局在モード

擬二次元人工キラル構造における巨大旋光性の発現には、金属界面における局在モードである表面プラズモンや、誘電体、半導体における導波路構造に閉じ込められた導波路モードが重要な役割を果たすということが、本研究によって明らかになってくる。本章では、それらの局在電磁波モードについて概説し、さらに周期構造がそれらのモードに与える影響について説明する。

## 3.1 表面局在モード

図 3.1(a) のように、誘電率の異なる物質同士の界面に局在するモードが存在できるための条件を導出する [47]。

角周波数  $\omega$ 、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の平面波解を仮定した場合の Maxwell 方程式は、物質の誘電率を  $\epsilon$  として、次のように書ける。

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \tag{3.1}$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0 \tag{3.2}$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = i\omega\mathbf{H} \tag{3.3}$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -i\epsilon\omega\mathbf{E} \tag{3.4}$$

伝播方向を  $x$  方向とし、 $z$  方向に指数関数的に減衰する表面に局在した固有モードとし

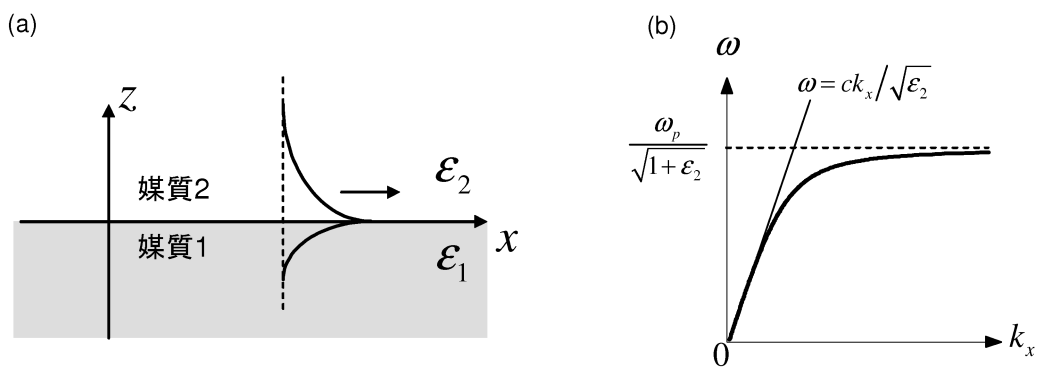


図 3.1: (a) 表面局在モードの模式図 (b) 表面プラズモンの分散関係

て次の形を仮定する。

$$\begin{cases} \mathbf{E}^- = \mathbf{E}_0^- e^{i\mathbf{k}^- \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{H}^- = \mathbf{H}_0^- e^{i\mathbf{k}^- \cdot \mathbf{r}} \end{cases} \quad (z < 0) \quad (3.5)$$

$$\begin{cases} \mathbf{E}^+ = \mathbf{E}_0^+ e^{i\mathbf{k}^+ \cdot \mathbf{r}} \\ \mathbf{H}^+ = \mathbf{H}_0^+ e^{i\mathbf{k}^+ \cdot \mathbf{r}} \end{cases} \quad (z > 0) \quad (3.6)$$

ここで、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 、 $\mathbf{k}^- = (k_x^-, 0, -i\kappa_1)$ 、 $\mathbf{k}^+ = (k_x^+, 0, i\kappa_2)$  であり、 $\text{Re}[\kappa_1] > 0$ 、 $\text{Re}[\kappa_2] > 0$  とする。 $\mu = 1$  とすると、境界条件より  $z = 0$  における  $\mathbf{B}$  の  $z$  成分は等しいから、

$$H_{0z}^- e^{ik_x^- x} = H_{0z}^+ e^{ik_x^+ x} \quad (3.7)$$

$$\therefore \begin{cases} k_x^- = k_x^+ \equiv k_x \\ H_{0z}^- = H_{0z}^+ \equiv H_{0z} \end{cases} \quad (3.8)$$

また、境界条件より  $z = 0$  における  $\mathbf{H}$  の  $xy$  成分は等しいから、

$$\begin{cases} H_{0x}^- = H_{0x}^+ \equiv H_{0x} \\ H_{0y}^- = H_{0y}^+ \equiv H_{0y} \end{cases} \quad (3.9)$$

これらを (3.3) に代入すると、

$$\begin{cases} k_x H_{0x} - i\kappa_1 H_{0z} = 0 \\ k_x H_{0x} + i\kappa_2 H_{0z} = 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

これと、 $\text{Re}[\kappa_1] > 0$ 、 $\text{Re}[\kappa_2] > 0$  より  $\kappa_1 \neq -\kappa_2$  であることから、

$$H_{0x} = H_{0z} = 0 \quad (3.11)$$

よって、表面局在モードは、磁場に関して、局在面内における伝播方向に対して垂直な成分のみが有限の値となる TM 波であることがわかる。このとき、(3.3) より、

$$\begin{pmatrix} k_x \\ 0 \\ k_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$\therefore E_{0y}^+ = E_{0y}^- = 0 \quad (3.13)$$

また、境界条件より、 $z = 0$  において  $\mathbf{E}$  の  $xy$  成分は等しいから、

$$E_{0x}^+ = E_{0x}^- \equiv E_0 \quad (3.14)$$

これを (3.2) に代入すると、

$$\begin{cases} k_x E_0 - i\kappa_1 E_{0z}^- = 0 \\ k_x E_0 + i\kappa_2 E_{0z}^+ = 0 \end{cases} \quad (3.15)$$

$$\therefore \begin{cases} E_{0z}^- = -\frac{k_x}{\kappa_1} E_0 \\ E_{0z}^+ = \frac{k_x}{\kappa_2} E_0 \end{cases} \quad (3.16)$$

このとき、(3.4) の  $x$  成分より、

$$i\kappa_1 H_y = -i\omega\epsilon_1 E_0 \quad (3.17)$$

$$-i\kappa_2 H_y = -i\omega\epsilon_2 E_0 \quad (3.18)$$

$$\therefore -\frac{\kappa_1}{\epsilon_1} = \frac{\kappa_2}{\epsilon_2} \quad (3.19)$$

この結果は、誘電率の符号が反対であるような二つの物質の界面にのみ表面局在モードは存在するというを意味する。例えば、Drude model を仮定した場合の金属の誘電率  $\epsilon_m$  は、 $\omega_p$  をプラズマ周波数とすると、可視光領域において次のように表され [48]、

$$\epsilon_m = \epsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (3.20)$$

$\omega < \omega_p$  の領域においては  $\epsilon_m < 0$  となるため、空気との界面において、局在モードが存在できる。このような空気と金属の界面に存在する局在モードは表面プラズモンポラリトンと呼ばれる。

ここで、Maxwell 方程式  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ 、 $\nabla \times \mathbf{H} = \partial \mathbf{D} / \partial t$  より、

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D} = 0 \quad (3.21)$$

$$\therefore \left( |\mathbf{k}|^2 - \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \right) \mathbf{E} = 0 \quad (3.22)$$

ここで、 $\mathbf{k}^- = (k_x, 0, -i\kappa_1)$ 、 $\mathbf{k}^+ = (k_x, 0, i\kappa_2)$  であるから、

$$\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (3.23)$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \epsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (3.24)$$

これらを (3.19) に代入し、 $\kappa_{1,2}$  を消去すると、表面局在モードの分散関係

$$|k_x| = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (3.25)$$

を得る。(3.25) に (3.20) を代入して得られる分散関係を図 3.1(b) に示す。

さて、媒質 2 における電磁波の波数ベクトルの面内成分を  $k_x^{\text{II}}$  とすると、媒質 2 からの入射光によって上記の表面局在モードを励起できるための条件は、

$$k_x(\omega) = k_x^{\text{II}}(\omega) \quad (3.26)$$

である。媒質 1 に対する入射角を  $\theta$  とすると  $k_x^{\text{II}} = \omega \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta / c$  である。

ここで、 $\theta$  の値によらず

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} > \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta \quad (3.27)$$

であるから、界面が均一である場合、(3.25) より、つねに

$$|k_x(\omega)| > |k_x^{\text{II}}(\omega)| \quad (3.28)$$

となる。すなわち、(3.26) を満たすような  $\theta$  は存在せず、媒質 2 からの電磁波によって表面局在モードを励起することはできない。

しかしながら、界面に周期構造が存在する場合は、周期構造によるブラッグ散乱の効果により、波数ベクトルの面内成分に周期構造のフーリエ成分が加えられ、(3.25) は、

$$k_x(\omega) \pm \frac{2n\pi}{L} = k_x^{\text{II}}(\omega) \quad (3.29)$$

と書き換えられる。ここで、 $n = 0, 1, 2, \dots$  であり、 $L$  は界面の周期構造の周期である。この場合、図 3.2(b) のように分散関係が折り返され、図 3.2(b) の斜線領域において (3.26) を満足することが可能になる。特に、入射光が界面に対して垂直に入射する場合、折り返された分散曲線と  $\omega$  軸との交点が共鳴波長に相当する。

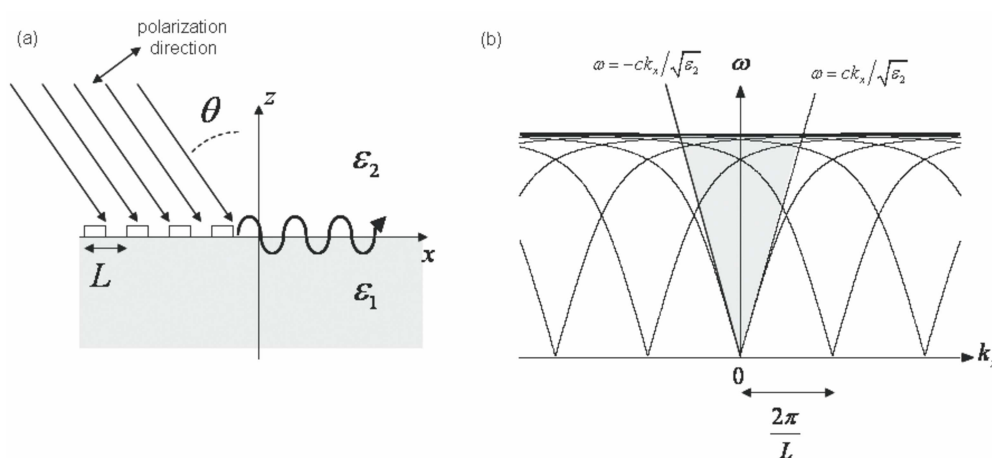


図 3.2: (a) 周期構造を有する界面に励起される表面プラズモン  
(b) 周期構造を有する界面での表面プラズモンの分散関係

$x$  方向、 $y$  方向に等しい周期  $L$  を有する二次元周期構造の場合、 $x$  方向に伝播する表面局在モードの励起条件は、

$$\mathbf{k}_x \pm m_x \mathbf{G}_x \pm m_y \mathbf{G}_y = \mathbf{k}_x^{\text{II}} \quad (3.30)$$

となる。ここで、 $m_{x,y} = 0, 1, 2, \dots$ 、 $\mathbf{G}_x = (2\pi/L, 0)$ 、 $\mathbf{G}_y = (0, 2\pi/L)$ 、 $\mathbf{k}_x^{\text{II}} = (\omega\sqrt{\epsilon_2} \sin \theta/c, 0)$  である。左辺第二項、第三項を右辺に移項して、両辺の絶対値の二乗をとると、(3.25) より、

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = \left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_2} \sin \theta \pm \frac{2\pi}{L} m_x\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{L} m_y\right)^2 \quad (3.31)$$

入射光の波長を  $\lambda$  とすると、 $\omega/c = 2\pi/\lambda$  であるから、

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\lambda} \sin \theta \pm \frac{1}{L} m_x\right)^2 + \left(\pm \frac{1}{L} m_y\right)^2 \quad (3.32)$$

これより、垂直入射 ( $\theta = 0$ ) の場合における表面局在モードの励起条件は、

$$L \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = \lambda \sqrt{m_x^2 + m_y^2} \quad (3.33)$$

となる。

$(m_x, m_y) = (1, 0)$  の場合における分散関係の入射角依存性 (p 偏光に相当) を考えると、(3.32) より、

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\lambda} \sin \theta \pm \frac{1}{L} \right)^2 = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_2}}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \pm \frac{2\sqrt{\epsilon_2}}{\lambda L} \sin \theta + \frac{1}{L^2} \quad (3.34)$$

ここで、 $\theta \ll 1$  の場合を考えて  $\sin^2 \theta$  の項を無視すると、

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \sim \pm \frac{2\sqrt{\epsilon_2}}{\lambda L} \theta + \frac{1}{L^2} \quad (3.35)$$

すなわち、分散曲線は  $\theta$  に関して二本のブランチをとることがわかる。

また、 $(m_x, m_y) = (0, 1)$  の場合における分散関係の入射角依存性 (s 偏光に相当) を考えると、(3.32) より、 $\theta \ll 1$  の場合は、

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \sim \frac{\epsilon_2}{\lambda^2} \theta^2 + \frac{1}{L^2} \quad (3.36)$$

となり、ブランチは一本のみとなる。

### 構造の周期と共鳴波長の関係

構造の周期を変えると、(3.29) における  $2\pi/L$  の値が変わるため、共鳴波長が変化する。図 3.3(a) に示すように、周期を大きくすると、 $2\pi/L$  の値は小さくなるため、垂直入射における共鳴周波数は、青○から赤○へと低エネルギー側 (長波長側) にシフトすることがわかる。これは、拡張ゾーン形式での分散曲線で考えると、 $L$  が小さい場合ほどより  $k_x$  が大きい領域を励起していることに相当する (図 3.3(b))。

$x, y$  方向の周期が等しい二次元周期構造の場合、垂直入射における  $(m_x, m_y)$  モードの共鳴は、拡張ゾーン形式での分散関係における

$$k_x = |\pm m_x \mathbf{G}_x \pm m_y \mathbf{G}_y| = \frac{2\pi}{L} \sqrt{m_x^2 + m_y^2} \quad (3.37)$$

の面内波数ベクトルに対応する。

## 3.2 導波路モードの分散関係

図 3.4 に示すような、異なる屈折率の媒質に挟まれた導波路における  $z$  方向への導波路伝播モードを考える<sup>1</sup>。導波路の厚さを  $d$ 、クラッド層、導波路層、基板層の屈折率をそれぞれ  $n_c, n_f, n_s$  とする。自由空間における光の波数ベクトルを  $k$ 、導波路モードの  $z$  方向、 $y$  方向の伝播定数をそれぞれ  $\beta, \kappa$  とし、等価屈折率  $N$  を

$$N \equiv \frac{\beta}{k} \quad (3.38)$$

<sup>1</sup>ここでの議論は文献 [49] での方法に従う。



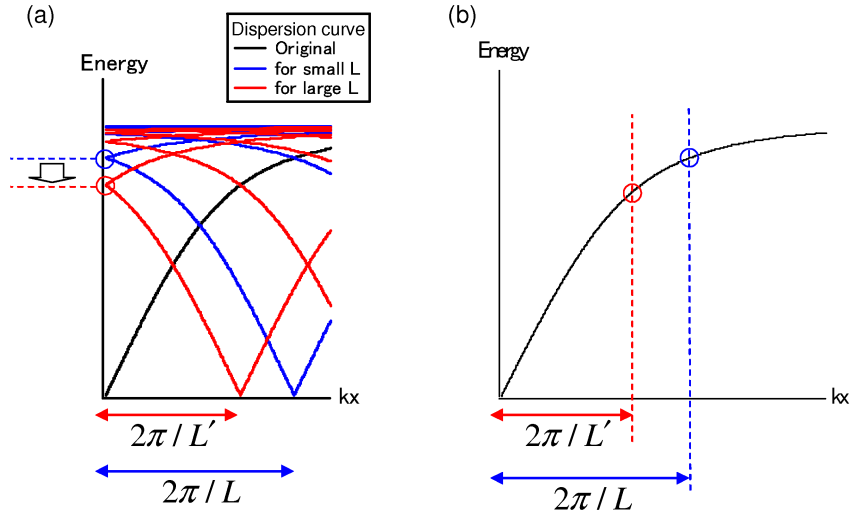


図 3.3: 構造の周期と共鳴波長の関係を表す模式図 (a) 周期的ゾーン形式での表示 (b) 拡張ゾーン形式での表示 黒線は周期構造が無い場合の分散関係 赤青線は周期構造がある場合の分散関係を示す。  $L$ 、 $L'$  は構造の周期を表し、 $L' > L$  とする。○は垂直入射における共鳴周波数に相当する。

とする。このとき、

$$\kappa^2 + \beta^2 = k^2 n_f^2 \quad (3.39)$$

$$\therefore \kappa^2 = k^2 (n_f^2 - N^2) \quad (3.40)$$

である。

導波路モードの共鳴条件、すなわち  $y$  方向に定在波が形成されるための条件は、平面波が  $y$  方向に一往復する間に  $y$  方向の位相変化量が  $2\pi$  となればよいから、

$$\kappa d = \phi_s + \phi_c + M\pi, \quad M = 0, 1, 2, \dots \quad (3.41)$$

と書ける。ここで、 $\phi_s$ 、 $\phi_c$  はそれぞれ基板層界面およびクラッド層界面における全反射に伴う位相シフト、 $M$  はモード次数である。基板層およびクラッド層の減衰定数をそれぞれ

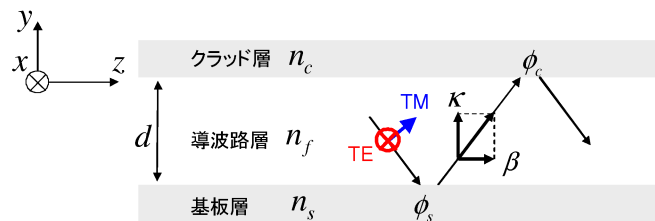


図 3.4: 導波路構造の模式図 赤矢印、青矢印はそれぞれ TE モード、TM モードの電場ベクトルの向きを表す。

$\gamma_s$ 、 $\gamma_c$  とすると、

$$\gamma_s^2 = k^2(N^2 - n_s^2) \quad (3.42)$$

$$\gamma_c^2 = k^2(N^2 - n_c^2) \quad (3.43)$$

であり、このとき (3.41) における全反射の位相変化量は次のように表される [48]。

$$\begin{cases} \tan \phi_s = \gamma_s/\kappa \\ \tan \phi_c = \gamma_c/\kappa \end{cases} \quad (\text{TE モードの場合}) \quad (3.44)$$

$$\begin{cases} \tan \phi_s = (n_f^2/n_s^2)\gamma_s/\kappa \\ \tan \phi_c = (n_f^2/n_c^2)\gamma_c/\kappa \end{cases} \quad (\text{TM モードの場合}) \quad (3.45)$$

ここで、規格化導波路幅  $V$  と<sup>2</sup>、規格化伝播定数  $b$  をそれぞれ次のように定義する。

$$V = kd\sqrt{n_f^2 - n_s^2} \quad (3.46)$$

$$b = \frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} \quad (3.47)$$

この  $V$ 、 $b$  を用いると、(3.41)(3.44) より、TE モードの導波路共鳴条件は次のように書くことができる。

$$V\sqrt{1-b} = \tan^{-1} \sqrt{\frac{b}{1-b}} + \tan^{-1} \sqrt{\frac{b+a}{1-b}} + M\pi \quad (3.48)$$

ここで  $a$  は導波路層の上下の層の屈折率の違いを表すパラメータで、

$$a \equiv \frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2} \quad (3.49)$$

であり、クラッド層と基板層の屈折率が等しい対称スラブ導波路の場合は  $a$  の値は 0 となる。この  $V$  と  $b$  の分散関係を図 3.5 に示す。

図 3.5 より、 $V$  の値が  $\pi/2$  ずつふえるごとにモードが 1 個ずつ増えることがわかる。また、モードが 1 個しか存在しない  $V$  の領域にある導波路を単一モード導波路と呼び、各モードが存在できる最低の周波数をカットオフ周波数と呼ぶ。カットオフ周波数に近づくにつれ、各モードの導波路外への電場のしみ出しが大きくなる。

この  $V$  と  $b$  の分散関係を一度求めておくと、そこから  $\beta$  と  $\omega$  の分散関係は容易に求められる [50]。その手順は以下ようにすればよい。

$k = \omega/c$  であるから、(3.46) より、

$$\omega = \frac{cV}{d\sqrt{n_f^2 - n_s^2}} \quad (3.50)$$

また、(3.47) より、

$$N^2 = n_s^2 + b(n_f^2 - n_s^2) \quad (3.51)$$

---

<sup>2</sup> $V$  は規格化周波数とも呼ばれる。

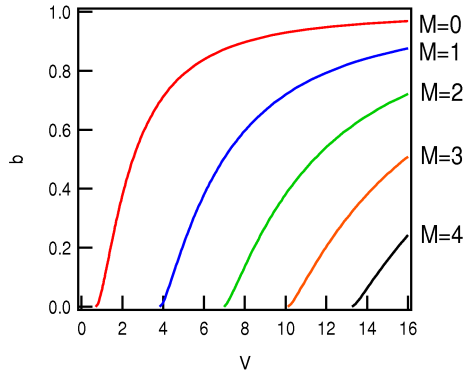


図 3.5:  $V$  と  $b$  の分散関係  
 $a = 0.7$  として計算

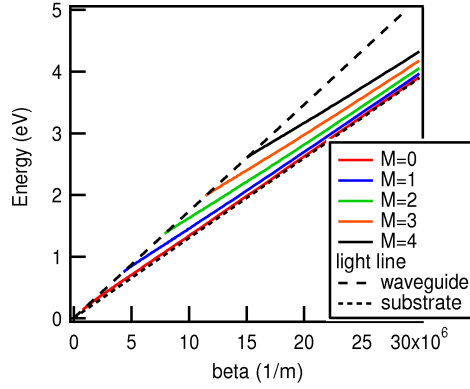


図 3.6: 導波路モードの分散関係  
 $d = 1\mu\text{m}$ ,  $a = 0.7$ ,  $n_f = 2.0$ ,  $n_s = 1.5$   
として計算

であるから、これと (3.38)(3.50) より、

$$\beta = \frac{\omega}{c}N = \frac{\omega}{c}\sqrt{n_s^2 + b(n_f^2 - n_s^2)} \quad (3.52)$$

$$= \frac{V}{d\sqrt{n_f^2 - n_s^2}}\sqrt{n_s^2 + b(n_f^2 - n_s^2)} \quad (3.53)$$

$$= \frac{V}{d}\sqrt{\frac{n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} + b} \quad (3.54)$$

よって、(3.50)(3.54) より、 $V$ 、 $b$  をパラメータとして、 $\omega$  と  $\beta$  の分散関係を描くことができる。 $\omega$  をエネルギー  $E = \hbar\omega$  に換算した分散関係を図 3.6 に示す。これより、各モードはカットオフ周波数においては、基板と同じ屈折率を有する媒質中での光の分散曲線に接し、 $\beta$  の値が大きくなるにつれて導波路層と同じ屈折率を有する媒質中での光の分散曲線に漸近していくことがわかる。

二次元周期構造を有する導波路の場合、(3.33) と同様にブラッグ散乱による面内波数成分が付加されるため、前節と同じ記号を用いて、

$$\beta \longrightarrow \beta \pm m_x G_x \pm m_y G_y \quad (3.55)$$

となる。このとき、 $G \equiv 2\pi/L$  とおくと、(3.54) は次のように表される。

$$\sqrt{(\beta \pm m_x G)^2 + (\pm m_y G)^2} = \frac{V}{d}\sqrt{\frac{n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} + b} \quad (3.56)$$

$$\therefore \beta = \pm m_x G \pm \sqrt{\frac{V^2}{c^2} \left( \frac{n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} + b \right) - (m_y G)^2} \quad (3.57)$$

すなわち、前節と同様に分散関係の折り返しが生じ、クラッド層からの入射光による導波路モードの励起が可能となる。具体的な分散関係は第 6 章で示す。

TMモードの場合、(3.41)(3.45)より、 $V$ 、 $b$ の分散関係は次のように表される。

$$V \frac{n_f \sqrt{q}}{n_s} \sqrt{1-b} = \tan^{-1} \sqrt{\frac{b}{1-b}} + \tan^{-1} \sqrt{\frac{b+a(1-bg)}{1-b}} + M\pi \quad (3.58)$$

ここで、

$$q = \frac{n_s^2/n_f^2}{(1-b) + bn_s^4/n_f^4} \quad (3.59)$$

$$a = \left(\frac{n_f}{n_c}\right)^4 \frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2} \quad (3.60)$$

$$g = \left(1 - \frac{n_s^2}{n_f^2}\right) \left(1 - \frac{n_c^2}{n_f^2}\right) \quad (3.61)$$

また、

$$b = \frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_s^2} \frac{n_f^2}{n_s^2 q} \quad (3.62)$$

である。この分散関係より、TEモードの場合と同様にして、 $\omega$ と $\beta$ の分散関係を導くことができる。

同じ導波路モードにおけるTEモードとTMモードの分散関係の比較を図3.7に示す。TMモードの方がTEモードよりわずかに高いエネルギーをとるが、その振る舞いはほぼ同じであることがわかる。

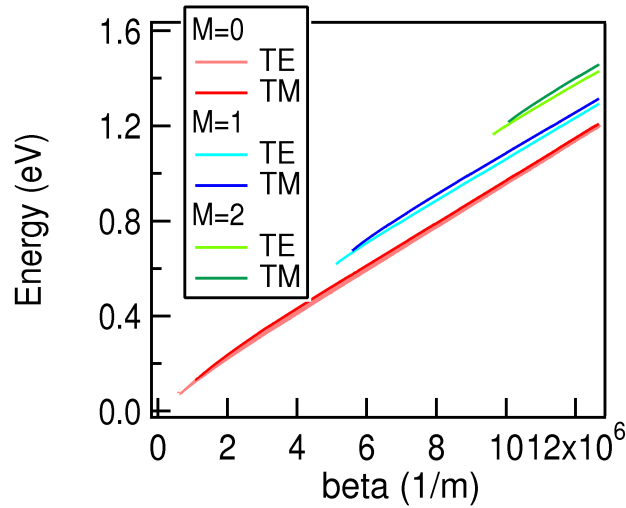


図 3.7: TEモードとTMモードの分散関係の比較  
 $n_f = 2.13$ 、 $n_c = 1.5$ 、 $n_s = 1.63$ として計算

## 第4章 実験方法

### 4.1 円偏光変調法を用いた偏光測定

本研究における偏光スペクトルの測定の多くは、光弾性変調器 (Photo Elastic Modulator, PEM) を使った円偏光変調法を用いて行った。円偏光変調法は、変調法を用いているために高感度な測定が可能であり、広い波長域にわたって偏光回転角と楕円率角を同時計測できるなど、他の偏光測定法と比べて優れている点が多い。

#### 4.1.1 光弾性変調器

PEM とは、等方性の透明物質に水晶の圧電振動子を貼り付けたものである。圧電振動子に角周波数  $p$  の高周波の電界を加えると、音響振動の定在波ができて透明物質に角周波数  $p$  で振動する一軸異方性が生じ、複屈折が生じる。その結果、光学遅延量  $\delta$  が角周波数  $p$  で変調され、 $\delta = \delta_0 \sin pt$  となる [51]。

#### 4.1.2 定性的な原理説明

本研究で用いている円偏光変調法は、Sato によって提案された手法に基づくものである [52]。まず、この測定法の原理を定性的に説明する。

光学素子の配置は図 4.1 のとおりであり、偏光子、検光子の  $x$  軸からの角度をそれぞれ  $\phi$ 、 $\alpha$  とすると、実際の測定は  $\alpha = \pi/4$ 、 $\phi = 0$  で行う。

図 4.2(a) は PEM によって生じる光学的遅延  $\delta$  の時間変化を表す。この図において、 $\delta$

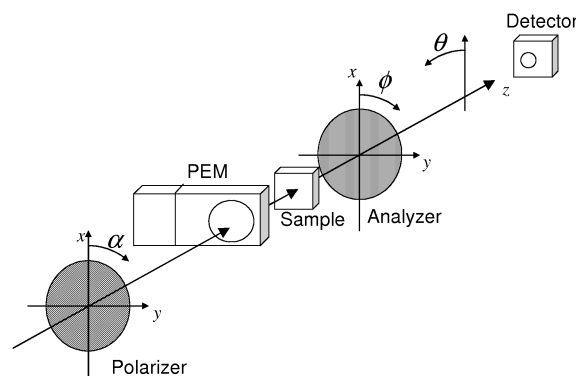


図 4.1: PEM を用いた円偏光変調法の素子配置の模式図

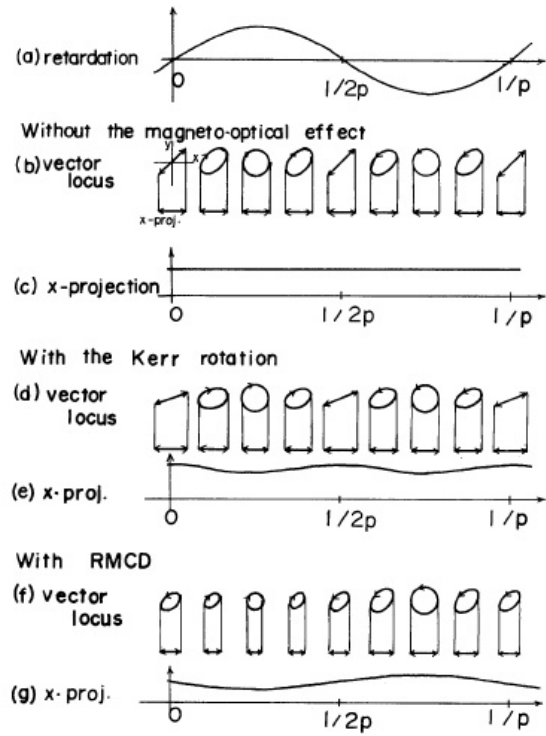


図 4.2: 円偏光変調法の測定原理 [52]

の振幅  $\delta_0$  は  $\pi/2$  であると仮定すると、 $\delta$  の正負のピークは円偏光に対応し、電界ベクトルの軌跡は図 4.2(b) に示すように 1 周期の間に LP-RCP-LP-LCP-LP という順に変化する<sup>1</sup>。試料が光学活性ではない場合を考えると、図 4.2(c) に示すように、検光子によって  $x$  軸方向へ射影した電場成分の大きさは時間に対して一定となる。旋光性による偏光回転がある場合のベクトル軌跡は図 4.2(d) のようになり、 $x$  軸に射影した成分の大きさは、直線偏光と円偏光では異なるが、左右円偏光では同じになる。そのため、図 4.2(e) に示すように角周波数  $2p$  で振動する。一方、図 4.2(f) のように円二色性がある場合は、RCP と LCP との電界ベクトルの大きさが異なるため、 $x$  方向への射影図 4.2(g) には角周波数  $p$  の成分が現れる。以上から、検光子を透過した光の出力の角周波数  $p$  の成分を測定すれば円二色性が、 $2p$  成分を測定すれば偏光回転の大きさが求められる [52]。

#### 4.1.3 検出信号強度と偏光回転角および楕円率角の関係

試料に対して直線偏光が入射した場合、透過後の偏光回転角を  $\theta$ 、楕円率角を  $\eta$  とする。試料の透過率を  $T$ 、光検出器から検出される光信号強度を  $I$  とすると、

$$I \propto \frac{E_0^2 T}{2} [1 + 2\eta \sin 2\alpha \sin \delta + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) \cos \delta] \quad (4.1)$$

<sup>1</sup>LP は直線偏光、RCP は右回り円偏光、LCP は左回り円偏光を表す。

と書くことができる<sup>2</sup>。この DC、 $p$ 、 $2p$  のそれぞれの周波数成分の振幅の大きさそれぞれ  $I_0^o$ 、 $I_p^o$ 、 $I_{2p}^o$  とすると、

$$\frac{I_p^o}{I_0^o} = A \frac{4\eta \sin 2\alpha J_1(\delta_0)}{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)} \quad (4.2)$$

$$\frac{I_{2p}^o}{I_0^o} = B \frac{2 \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_2(\delta_0)}{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)} \quad (4.3)$$

となる。ここで、 $A$ 、 $B$  はある比例定数、 $J_n(x)$  は  $n$  次の Bessel 関数である。

偏光子、検光子の角度をそれぞれ  $\alpha = \pi/4$ 、 $\phi = 0$  とし、さらに  $I_0^o$  の  $\theta$  依存性をなくすために  $J_0(\delta_0) = 0$  となるように PEM の位相遅延の大きさを  $\delta_0 = 2.4048 \dots \sim 2.4$  に設定すれば、

$$\eta = \frac{1}{4AJ_1(\delta_0)} \cdot \frac{I_p^o}{I_0^o} \quad (4.4)$$

$$\theta = -\frac{1}{4BJ_2(\delta_0)} \cdot \frac{I_{2p}^o}{I_0^o} \quad (4.5)$$

となり、光検出器から出力される信号の各周波数成分の比から回転角  $\theta$ 、楕円率角  $\eta$  が求められる。

#### 4.1.4 較正係数の求め方

円偏光変調法では、検出信号強度の情報から偏光変化の大きさを求めるためには、(4.4)(4.5) における較正係数  $1/4AJ_1(\delta_0)$  及び  $-1/4BJ_2(\delta_0)$  を別に実験から求める必要がある。本節ではその方法について説明する [52][53]。

#### 偏光回転角の較正

$\alpha = \pi/4$ 、 $J_0(\delta_0) = 0$  とすると、(4.3) は、

$$\frac{I_{2p}^o}{I_0^o} \approx 4BJ_2(\delta_0)(\phi - \theta) \quad (4.6)$$

よって、検光子を微小角度  $\pm\Delta\phi$  回転させた場合に得られる信号を  $(I_{2p}^o/I_0^o)_{\pm\Delta\phi}$  とすると、

$$\frac{(I_{2p}^o/I_0^o)_{+\Delta\phi} - (I_{2p}^o/I_0^o)_{-\Delta\phi}}{2\Delta\phi} = 4BJ_2(\delta_0) \quad (4.7)$$

となり、この値から (4.5) における較正係数  $-1/4BJ_2(\delta_0)$  がわかる。

較正係数に含まれる比例係数  $B$  の値には周波数依存性があるため、測定を行う波長域全体で較正係数を算出しておく必要がある。

<sup>2</sup>計算の詳細は付録 D 参照。

### 楕円率角の較正 ( $\lambda/4$ 波長板を用いる方法)

試料を置かない場合は  $\eta = 0$ 、 $\theta = 0$  である。さらに  $\alpha = \pi/4$ 、 $J_0(\delta_0) = 0$  とすると、(4.1) は、

$$I \propto \frac{E_0^2 T}{2} [1 + \sin 2\phi \cos \delta] \quad (4.8)$$

ここで、試料の代わりに  $\lambda/4$  波長板を挿入すると、この場合の位相遅延は PEM と  $\lambda/4$  波長板の両方によって生じるため、

$$\delta = \delta_{\lambda/4} + \delta_0 \sin pt \quad (4.9)$$

となる。(4.9) を (4.8) に代入し、 $\delta_{\lambda/4} = \pi/2$  とすると、

$$I \propto \frac{E_0^2 T}{2} \left[ 1 + \sin 2\phi \cos \left( \frac{\pi}{4} + \delta_0 \sin pt \right) \right] = \frac{E_0^2 T}{2} [1 - \sin 2\phi \sin (\delta_0 \sin pt)] \quad (4.10)$$

ここで、ベッセル関数による展開式

$$\sin(x \sin \beta) = 2J_1(x) \sin \beta + \dots$$

を用いると、(4.10) は、

$$I \propto \frac{E_0^2 T}{2} [1 - 2 \sin 2\phi \cdot J_1(\delta_0) \sin pt] \quad (4.11)$$

となる。このとき、光検出器からの出力信号の DC 成分と  $p$  成分の比をとると、

$$\frac{I_p^o}{I_0^o} = -2A \sin 2\phi \cdot J_1(\delta_0) \quad (4.12)$$

ここで、検光子を微小角度  $\pm\Delta\phi$  回転させた場合に得られる信号を  $(I_p^o/I_0^o)_{\pm\Delta\phi}$  とすると

$$\frac{(I_p^o/I_0^o)_{+\Delta\phi} - (I_p^o/I_0^o)_{-\Delta\phi}}{2\Delta\phi} = -4AJ_1(\delta_0) \quad (4.13)$$

$$\therefore 4AJ_1(\delta_0) = -\frac{(I_p^o/I_0^o)_{+\Delta\phi} - (I_p^o/I_0^o)_{-\Delta\phi}}{2\Delta\phi} \quad (4.14)$$

として楕円率角の較正係数が求まる。

あるいは、(4.12) で  $\phi = -\pi/4$  として、

$$4AJ_1(\delta_0) = \left. \frac{2I_{2p}^o}{I_0^o} \right|_{\phi=-\pi/4} \quad (4.15)$$

として求めることも可能である。

ただし、この方法を用いて広い波長範囲で較正係数を求めたい場合、対応する全波長範囲において機能する  $\lambda/4$  波長板を用意する必要がある。



## 楕円率角の較正 (サファイア板を用いる方法)

サファイア板を用いることで、広い波長範囲での楕円率角較正係数を求めることができる。

サファイア板は、面内にc軸を有する場合、複屈折を生じる。このため、検光子を $\pm\pi/4$ に設定した場合、 $I_p/I_0$ のスペクトルは振動波形となり、 $\pm\pi/2$ の位相遅延が生じている波長で最大値と最小値をとる。そのため、この振動波形の包絡線に対して、前節と同様の計算を行うことにより、広い波長範囲での較正係数を求めることができる [53]。

本研究では、厚さ 1.5mm のサファイア板を使用した。

### 4.1.5 円偏光変調法を用いた偏光測定系

本研究においては、ゼロ次透過光の偏光変化を測定する。測定系の模式図を図 4.3 に示す。

タングステンランプからの白色光を分光器を用いて単色化し、 $f=250$  のレンズを用いて緩やかに試料表面にフォーカスし、そのゼロ次透過光を光受信器で検出する。Polarizer によって入射偏光は光学定盤に対して平行になっている。試料表面には半径 1mm のピンホールを置き、光が擬二次元キラル構造の部分のみを透過するようにした。受信器は可視光用の Si ディテクターと赤外用の InGaAs ディテクターを用いる必要があるが、波長の切り替えによるディテクターの位置ズレを防ぐため、Analyzer の後方にハーフミラーを挿入して光路を分け、ディテクターを動かさずに可視光域と赤外域の測定を行えるようにした。また、ランプからの光と同じ光路をたどって試料表面に照射されるように赤色半導体レーザーからの光を導入し、試料および光学素子の垂直決めのためのガイド光として用いた。なお、ガイド光で垂直決めを行う場合 0.5 度程度のずれが生じてしまう。高い精度で垂直決めを行う方法については 5.2.2 で述べる。

本研究で用いた PEM の変調周波数  $p$  は 50.8kHz であり、受信信号の DC 成分、 $p$  成分、 $2p$  成分をそれぞれ別のロックインアンプで検出した。なお、分光器直後のチョッパーによって、PEM の変調周波数より十分低い 200Hz の強度変調をかけ、DC 成分として検出した。

表 4.1: スペクトル測定に用いた主な装置一覧

装置	メーカー	製品名	備考
分光器	Acton Research Corporation	Spectra Pro-150	600g/mm
PEM	Hinds Instruments	PEM-90	I/CF50
可視光用ディテクタ	New Focus	$\nu$ 2001	
IR 用ディテクタ	New Focus	$\nu$ 2011	
ロックインアンプ (DC、 $p$ 成分用)	Stanford Research Systems	SR830	
ロックインアンプ ( $2p$ 成分用)	Stanford Research Systems	SR844	

なお、本研究では広い波長域において測定を行うため、レンズはすべてアクロマティックレンズを使用した。また、楕円率角の較正係数用のサファイア板を、必要に応じて Analyzer

の直前に挿入する。

実験に使用した主な装置を表 4.1 に示す。

分光器のスリット幅は  $400\mu\text{m}$ 、ディテクタの Frequency Response 設定は DC & Max、Gain 設定は  $3 \times 10^3$ 、ロックインアンプの time constant は 300ms、として測定を行った。

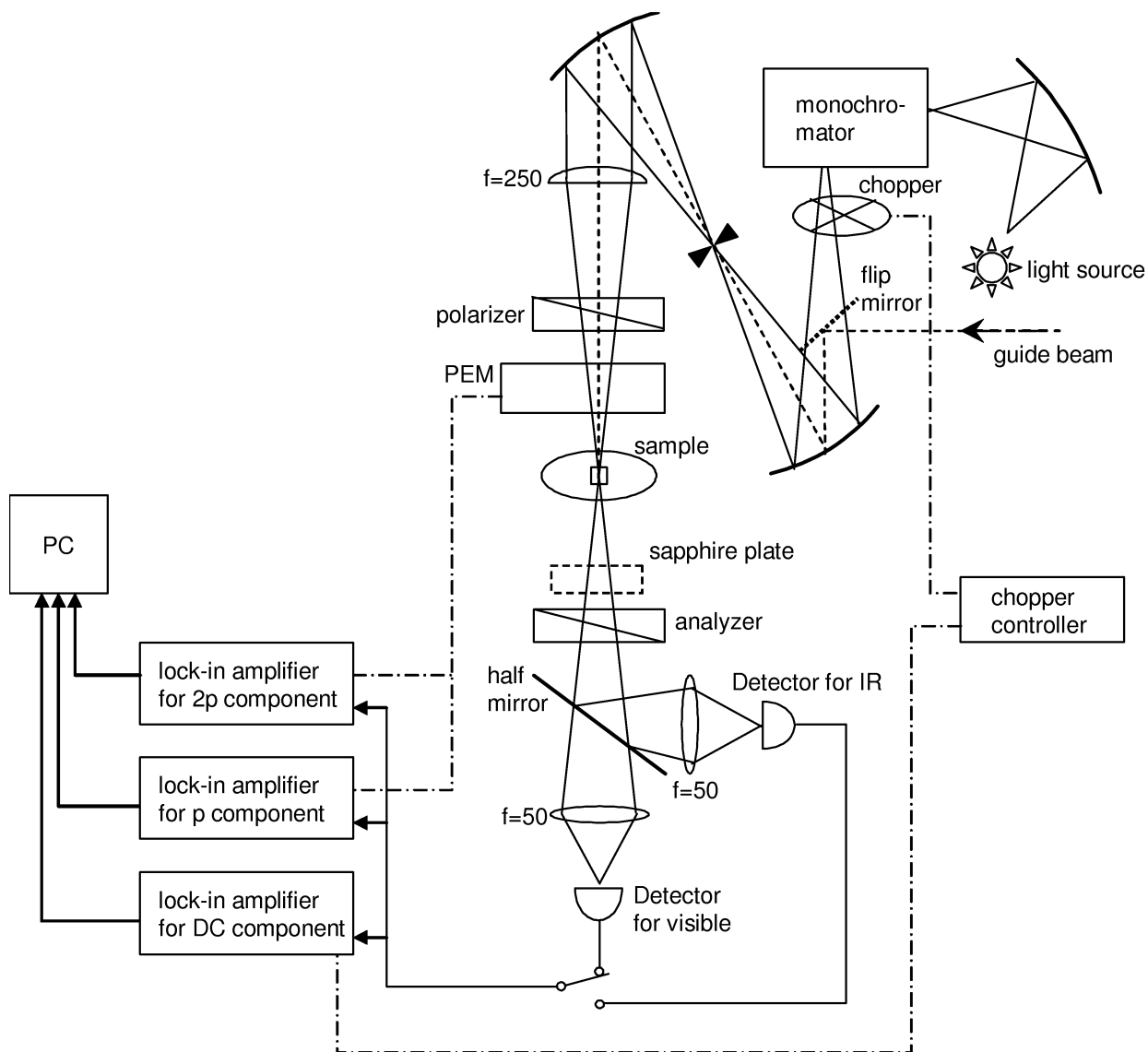


図 4.3: 偏光測定系の模式図 一点鎖線は参照信号を表す

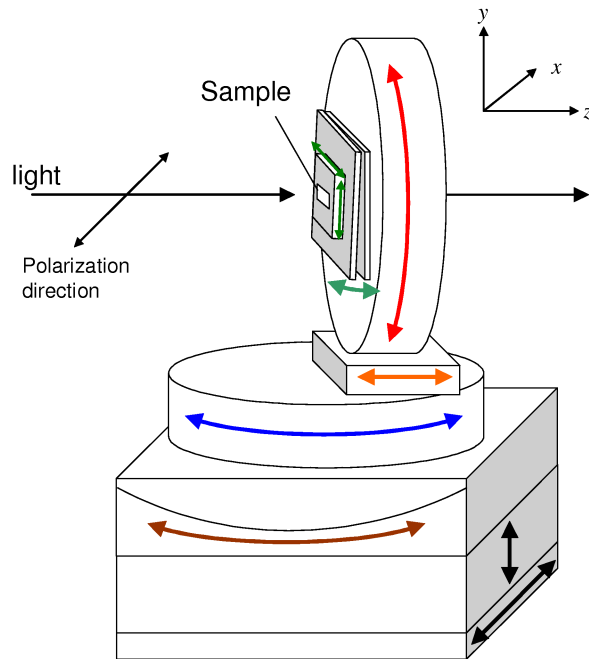


図 4.4: 試料ステージ模式図

### 試料ステージ構成

本研究で用いる擬二次元キラルナノ構造は、後で述べるように入射角のわずかな違いでスペクトルが大きく変化するため、多くの回転自由度を持つ試料ステージを作製した。ステージ構成の模式図を図 4.4 に示す。

この図において、最下部の二つのステージ(黒矢印)はビームスポットに対するサンプル位置の調整に用いる。その上のゴニオステージ(茶矢印)と回転ステージ(青矢印)は入射光に対するサンプルの角度の調整用である。 $z$  軸ステージ(橙矢印)は回転ステージ(青矢印)の回転中心上に試料を移動させるためのものである。赤矢印の回転ステージは、試料方位角を変えるための回転ステージである。また、赤矢印の回転ステージの回転中心にサンプルを配置し、かつステージの回転面と、光の入射する試料表面を平行にするために、上下方向と煽り角を調整するための小型ステージが付いている(緑矢印)。

なお、本研究における入射角依存性の測定は全て、青矢印の回転ステージを用いて  $p$  偏光に対して行った。

## 4.2 透過率測定

透過率測定を行う際には、図 4.3 において PEM と Analyzer を除去し、DC 成分検出用のロックインアンプのみを用いて、透過光強度を測定した。また、円偏光透過率測定を行う際には、Polarizer と試料の間に  $\lambda/4$  波長板を配置した。

なお、本研究では、試料を置かない場合の検出光強度をもって透過率算出の際の参照信号強度とした。

### 4.3 FMM を用いた数値計算

本研究における数値計算では、Fourier modal method (FMM)<sup>3</sup>と呼ばれる計算手法を用いた。FMMは、二次元グレーティング構造のような周期構造の光学特性を計算するのに適した計算手法である [54][55][56][57]。具体的には、誘電関数と電磁場ベクトルを構造の周期に応じたフーリエ級数で展開し、周波数空間においてベクトル形式の Maxwell 方程式を解くことによって、回折効率や透過率、電磁場分布を計算する。旧来の結合波理論では、電磁場の二階微分は無視する、回折光は一つのモードのみを考える、といったいくつかの近似を施す必要があったのに対し、FMM では Maxwell 方程式を厳密に解くことを特徴とする [56]。

FMM における計算手法の概要を次に示す [58]。

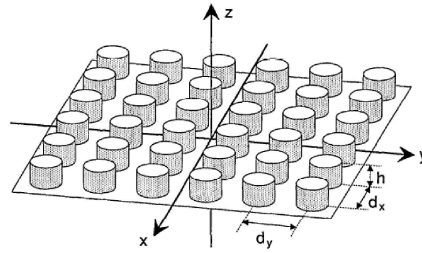


図 4.5: 二次元周期構造の模式図 [58]

図 4.5 に示すような  $xy$  平面内で周期構造を有する試料に対して、 $z$  方向に伝播する平面波解を仮定した場合の Maxwell 方程式は、

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu_0\mathbf{H}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E} \quad (4.16)$$

であり、これら 2 式より  $E_z$ 、 $H_z$  を消去すると、

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_y - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{i\omega\epsilon} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \right] \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x - \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{1}{i\omega\epsilon} \left( \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \right] \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = -i\omega\epsilon E_y + \frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\epsilon E_x + \frac{1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) \quad (4.20)$$

となる。

Bloch の定理によると、二次元周期構造中での電磁波は次のように展開できる。

$$E_x(x, y, z) = \sum_{m,n} E_{xmn} e^{i(\alpha_m x + \beta_n y + \gamma z)} \quad (4.21)$$

<sup>3</sup>FMM は Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA) とも呼ばれる。

ここで、 $\alpha_m = \alpha_0 + 2\pi m/d_x$ 、 $\beta_m = \beta_0 + 2\pi n/d_y$  であり、 $d_x$ 、 $d_y$  はそれぞれ  $x$  方向、 $y$  方向の構造の周期、 $\alpha_0$ 、 $\beta_0$  はそれぞれ入射光の波数ベクトルの  $x$  方向成分、 $y$  方向成分である。他の電磁場成分についても同様の展開が可能である。

また、実際の数値計算においては、 $m$ 、 $n$  は有限の値の範囲までの展開で打ちきる必要がある。 $m \leq L_x$ 、 $n \leq L_y$  としたとき、この  $L_x$ 、 $L_y$  をそれぞれ  $x$  方向、 $y$  方向のレイリー次数とよぶ。

誘電率とその逆数のフーリエ展開は、

$$\epsilon(x, y) = \epsilon_0 \sum_{p,q} \epsilon_{pq} e^{i2\pi(px/d_x + qy/d_y)} \quad (4.22)$$

$$[\epsilon(x, y)]^{-1} = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{p,q} \zeta_{pq} e^{i2\pi(px/d_x + qy/d_y)} \quad (4.23)$$

と書くことができる。(4.21)(4.22)(4.23) を (4.17)-(4.20) に代入して両辺に  $\omega\epsilon_0$  をかけると、解くべき固有方程式は、

$$\omega\epsilon_0\gamma E_{xmn} = k^2 H_{ymn} - \alpha_m \sum_{p,q} \zeta_{m-p, n-p} (\alpha_p H_{ypq} - \beta_q H_{xpq}) \quad (4.24)$$

$$\omega\epsilon_0\gamma E_{ymn} = -k^2 H_{xmn} - \beta_n \sum_{p,q} \zeta_{m-p, n-p} (\alpha_p H_{ypq} - \beta_q H_{xpq}) \quad (4.25)$$

$$\omega\mu_0\gamma H_{xmn} = -k^2 \sum_{p,q} \epsilon_{m-p, n-q} E_{ymn} - \alpha_m (\alpha_m E_{ymn} - \beta_n E_{xmn}) \quad (4.26)$$

$$\omega\mu_0\gamma H_{ymn} = k^2 \sum_{p,q} \epsilon_{m-p, n-q} E_{xmn} - \beta_m (\alpha_m E_{ymn} - \beta_n E_{xmn}) \quad (4.27)$$

となる。 $L_t = L_x L_y$  とすると、これらの固有方程式は、 $z$  方向の伝播ベクトル  $\gamma_l$  で区別される  $2L_t$  個の固有モードを解に持つ。ここで、 $l = 1, \dots, 2L_t$  である。求める電磁場はこれらの固有モードの和で記述され、

$$E_x(x, y, z) = \sum_{l=1}^{2L_t} [A_l e^{i\gamma_l z} + B_l e^{-i\gamma_l(z-h)}] \sum_{m,n} E_{xmnt} e^{i(\alpha_m x + \beta_n y)} \quad (4.28)$$

$$E_y(x, y, z) = \sum_{l=1}^{2L_t} [A_l e^{i\gamma_l z} + B_l e^{-i\gamma_l(z-h)}] \sum_{m,n} E_{ymnt} e^{i(\alpha_m x + \beta_n y)} \quad (4.29)$$

$$H_x(x, y, z) = k \sum_{l=1}^{2L_t} [A_l e^{i\gamma_l z} - B_l e^{-i\gamma_l(z-h)}] \sum_{m,n} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} H_{xmnt} e^{i(\alpha_m x + \beta_n y)} \quad (4.30)$$

$$H_y(x, y, z) = k \sum_{l=1}^{2L_t} [A_l e^{i\gamma_l z} - B_l e^{-i\gamma_l(z-h)}] \sum_{m,n} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} H_{ymnt} e^{i(\alpha_m x + \beta_n y)} \quad (4.31)$$

となる。未定係数である  $A_l$ 、 $B_l$  は、 $z = 0$  および  $z = h$  における境界条件から決定される。

FMM ははじめは単純な構造のみにしか適用できなかったが、その後改良が重ねられ、現在では任意形状のグレーティング [59] や多層膜構造 [60] など、様々な構造への適用が可能となっている。また、計算の高速化も重要な課題であり、構造の対称性を利用して計算量を減らす手法などが研究されている [61][62]。

本研究における FMM の計算は、Joensuu 大学の B. Bai 博士、Y. Svirko 教授らによるもの、もしくは、R-soft 社の RCWA 数値計算アプリケーション DiffractMOD を用いて行ったものである。

## 第5章 金属擬二次元人工キラルナノ構造における巨大旋光性の発現メカニズム

本章では、金属擬二次元人工キラルナノ構造における巨大旋光性の発現メカニズムを実験、数値計算の両面から明らかにする。

金属二次元周期構造は、メタマテリアルとしての研究の流れとは別に、1990年代後半に Ebbesen らによってその興味深い性質が報告された [63]。彼らの実験によると、光の波長程度の周期で並んだ二次元ナノホールアレイを有する金薄膜は、その穴の面積から予想されるよりはるかに大きな透過率を示す。これは、異常透過現象として注目され、その後の研究によってこの現象は表面プラズモン共鳴の効果であることが明らかになってきた [64][65][66][67][68]。このような表面プラズモンの効果を利用して、新しい光波制御のツールとしての可能性を探る分野はプラズモニクスと呼ばれ、現在盛んに研究が進められている [69][70][71][72]<sup>1</sup>。

さて、これまでの金属二次元ナノホールアレイに関する研究を鑑みるに、本研究で用いる金属擬二次元キラルナノ構造においても、表面プラズモンが重要な役割を果たしていることが予想される。しかしながら、金属擬二次元キラルナノ構造の旋光性について、表面プラズモンとの関連性を示した実験はこれまでに報告されていない。本研究においては、偏光回転の入射角依存性を詳細に調べることにより、表面プラズモン共鳴との関連を明らかにする。さらに、金属擬二次元人工キラルナノ構造における旋光性の起源となる、非局所的相互作用の大きさと構造キラリティーの関連性を、入射光によって誘起される局所電場分布の数値計算結果に基づいて議論する。また、古典的な多重極モーメントからの電磁波放射との対応についても考察する。

### 5.1 試料構造

本章の研究では、周期の異なる金属擬二次元キラルナノ構造を用いる。試料は、石英基板上の金薄膜に対して、電子線リソグラフィ及びドライエッチングを行うことによって作製した<sup>2</sup>。

試料の側面模式図を図 5.1 に示す。石英基板の厚さは  $525\mu\text{m}$ 、Au 層の厚さは  $23\text{nm}$ 、石英基板と Au 膜との粘着性向上のための Ti 層の厚さは  $2\text{nm}$  である。また、石英基板に約  $10\text{nm}$  のオーバーエッチングが生じている。シミュレーションによると、Ti 層とオーバーエッチングは偏光特性のピークに大きな影響を与えない (図 5.2)。

<sup>1</sup>メタマテリアルとプラズモニクスの違いは必ずしも明確でない場合もあるが、現在は、磁気共鳴が関連した現象を扱う場合はメタマテリアルと呼ばれることが多い。

<sup>2</sup>試料作製は NTT-AT ナノファブリケーションによる。

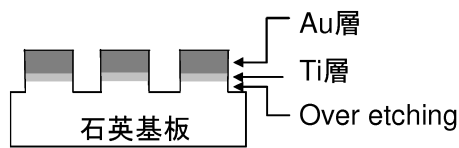


図 5.1: 金属擬二次元人工キラルナノ構造の断面模式図

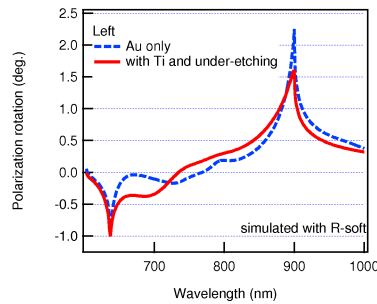


図 5.2: Ti 層及びオーバーエッチングの偏光回転スペクトルに与える影響

試料の上方から撮影した走査型電子線顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) 画像を図 5.3 に示す。SEM 画像から読み取れるパターン線幅は 105nm~109nm である。

また、周期 800nm 左向き試料の三次元原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy、AFM) 画像を図 5.4 に、その水色部分の断面像を図 5.5 に示す。AFM 画像では構造の側面が丸く見えているが、これはカンチレバーの先端角が約 40 度であり、先端が石英基板まで到達していないためである。図 5.5 より読み取れる金薄膜表面のプラトー部分の二乗平均粗さ (RMS) の値は 4.3nm であった。

## 5.2 擬二次元人工キラル構造のゼロ次透過光スペクトルの測定と解析

### 5.2.1 面内異方性を有する擬二次元キラル構造の入射角依存性

図 5.6 は、周期 600nm 左向き試料の、垂直入射<sup>3</sup>における偏光回転角の試料方位角依存性を示したものである。先行研究の結果でも報告されているように [30]、金属擬二次元キラルナノ構造による偏光回転は、試料方位角すなわち入射偏光方向に対して 180° の周期で変化している。これは、EB リソグラフィの際に生じる面内異方性によって複屈折が生じている結果であると考えられる。シミュレーションの結果によると、1%の面内異方性があつた場合でも数度程度の複屈折が生じる。そのため、擬二次元キラル構造の入射角依存性を考える際には、この面内異方性の影響を正しく取り入れる必要がある。

図 5.7 のように座標軸を設定すると、前節の結果より、擬二次元キラル構造の実効的な誘電率テンソル  $\epsilon_{ij}$  は、 $z$  軸を主軸方向として  $xy$  面内にも異方性を有する二軸性キラル物質と同じ誘電率テンソルを用いればよい。このとき、テンソルの各要素を複素数として、

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & 0 \\ -\epsilon_{12} & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

と書くことができる。 $z$  軸周りの回転角を  $\varphi$ 、 $y$  軸周りの回転角を  $\psi$  とし、それぞれの回転操作に対応する回転行列を  $a_\varphi$ 、 $a_\psi$  とすると、 $z$  軸周り、 $y$  軸周りの順に回転操作を行っ

<sup>3</sup>垂直入射配置の決定方法については、後の節で説明する。



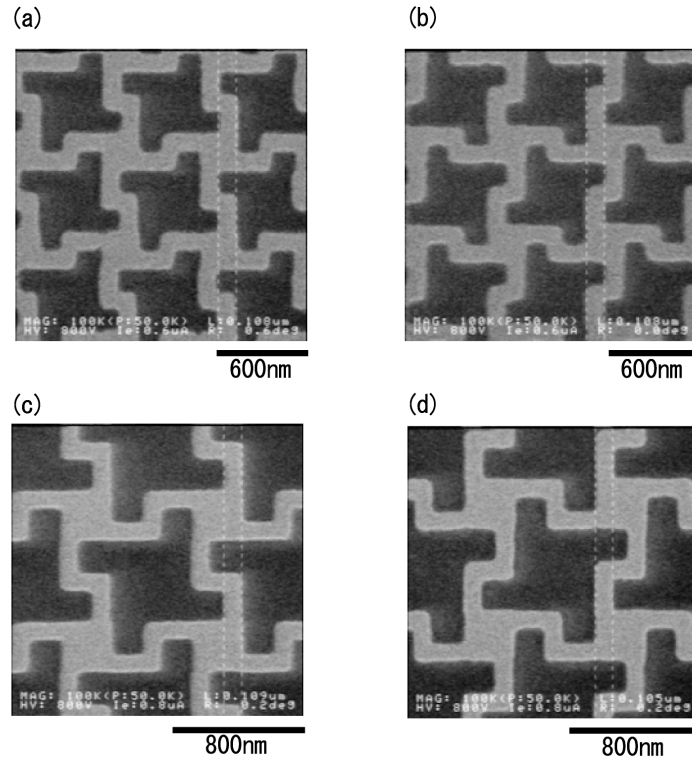


図 5.3: 金属擬二次元キラルナノ構造の SEM 画像

(a) 周期 600nm 左向き (b) 周期 600nm 右向き (c) 周期 800nm 左向き (d) 周期 800nm 右向き

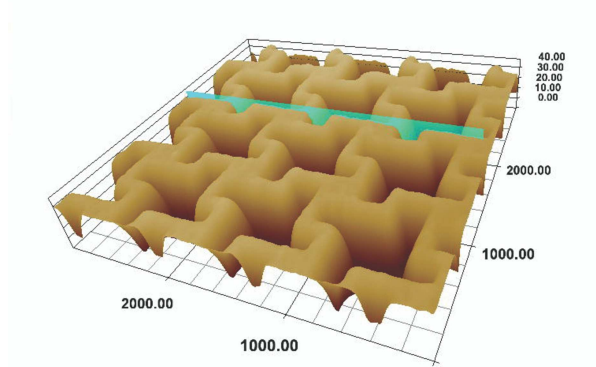


図 5.4: 金属擬二次元人工キラルナノ構造(周期 800nm 左向き)の AFM 像



図 5.5: 断面 AFM 画像  
右図の水色線部分

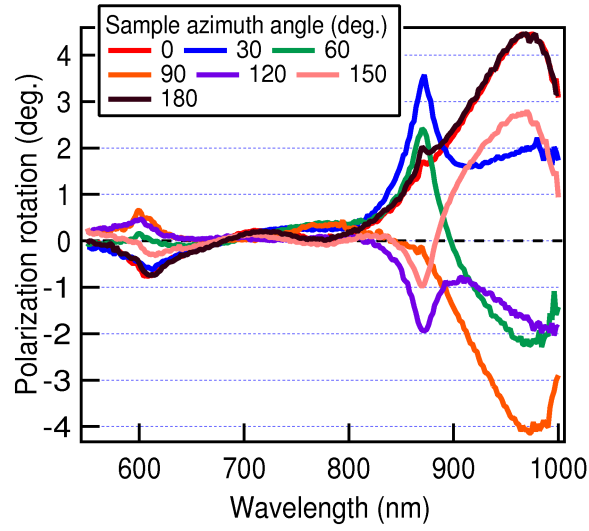


図 5.6: 金属擬二次元キラル構造の偏光回転角の試料方位角依存性  
試料:周期 600nm 左向き

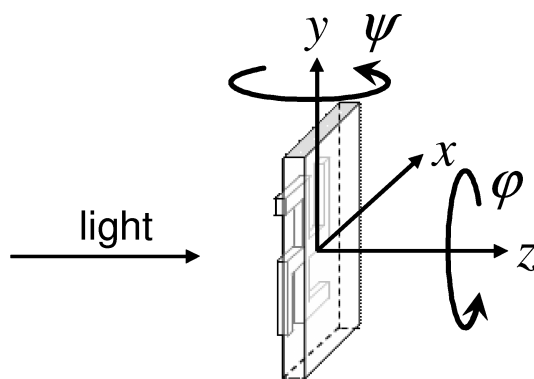


図 5.7: 座標軸と回転角の関係

た後の誘電率テンソルの表式は、

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}|_{\varphi\psi} &= a_\psi a_\varphi \varepsilon_{ij} \quad (5.2) \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \sin^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} & \cos \psi \cdot (\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \sin \psi \cos \psi (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi) \\ \cos \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi & -\sin \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \\ \sin \psi \cos \psi (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi) & -\sin \psi (\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \sin^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5.3) \end{aligned}$$

となる。Maxwell 方程式から求められる光の伝播方程式を Slowly-varying amplitude approximation を用いて解くと [42]、(5.3) の形で書き表される誘電率テンソルを有する物体を光が透過した場合に生じる偏光回転角  $\Theta$  は、

$$\begin{aligned} \Theta \sim \frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\langle \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left\{ \delta \left[ 1 + \psi^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{33}} \right) \right] + \delta \frac{\psi^2}{\varepsilon_{33}} \Delta \cos 2\varphi \right. \right. \\ \left. \left. - \left[ 1 + \psi^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{33}} \right) \right] \Delta \sin 2\varphi - \frac{\psi^2}{2\varepsilon_{33}} \Delta^2 \sin 4\varphi \right\} \right\rangle \quad (5.4) \end{aligned}$$

と表される<sup>4</sup>。特に、垂直入射  $\psi = 0$  の場合は、

$$\Theta \sim \frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} (\delta - \Delta \sin 2\varphi) \right\} \quad (5.5)$$

となる。すなわち、面内異方性がある擬二次元構造においては、垂直入射の場合は、試料方位角  $\varphi$  に対して  $2\varphi$  の依存性が、斜入射の場合は  $4\varphi$  の依存性が観測されることになる。そして、(5.4) の第一項は  $\varphi$  に依存しないオフセット成分であり、これが、空間分散効果に由来する誘電率テンソルの非対角項  $\delta$  による偏光回転であることがわかる。

例として、波長 750nm における周期 600nm 左向き試料の偏光回転角の試料方位角依存性を図 5.8 に示す。ここでは、 $0^\circ$  から  $180^\circ$  まで  $30^\circ$  ずつ試料方位角を変化させて測定を行い、その結果に対して

$$\Theta = \theta + A \sin(2\varphi + B) + C \sin(4\varphi + D) \quad (5.6)$$

なる関数でフィッティングを行った。(5.4) から予想されるとおり、 $2\varphi$  成分と  $4\varphi$  成分の足し合わせによる上記の関数でよくフィッティングが行えており、かつ垂直入射の場合には周期  $180^\circ$  の  $2\varphi$  成分のみが、斜入射の場合には  $2\varphi$  成分に加えて周期  $90^\circ$  の  $4\varphi$  成分が観測されていることがわかる。

以上の議論は、楕円率角に対しても同様に成り立つ。以下ではこの、試料方位角に依存しない、偏光回転角および楕円率角のオフセット成分  $\theta$ 、 $\eta$  について議論を進める。

## 5.2.2 垂直入射配置の決定方法

4.1.5 で述べたように、タングステンランプからの白色光とガイドのレーザー光の光路を完全に平行にすることは難しく、通常  $0.5$  程度度のずれが生じてしまう。しかしながら、擬二次元キラルナノ構造の光学応答は入射角に非常に敏感であり、図 5.9 に示すように、わずかな入射角の違いによってスペクトルは大きく形状を変えるため、位置原点としての垂直入射配置を正確に決定することが必要である。

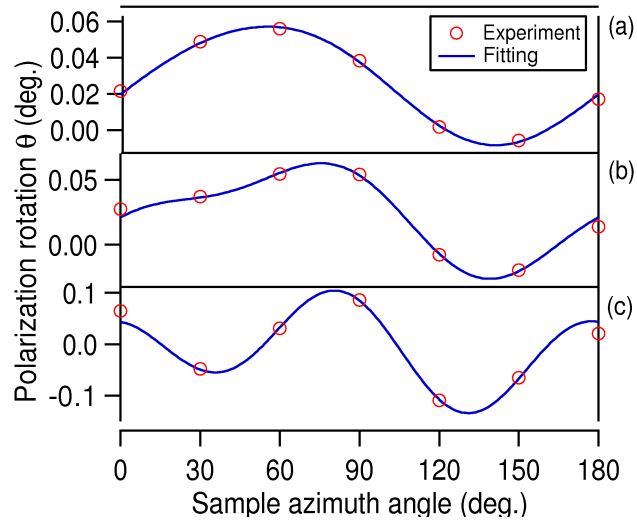


図 5.8: 偏光回転角の試料方位角依存性 (a) 垂直入射 (b) 入射角+2° (c) 入射角+7°  
 試料：周期 600nm 左向き 測定波長：750nm

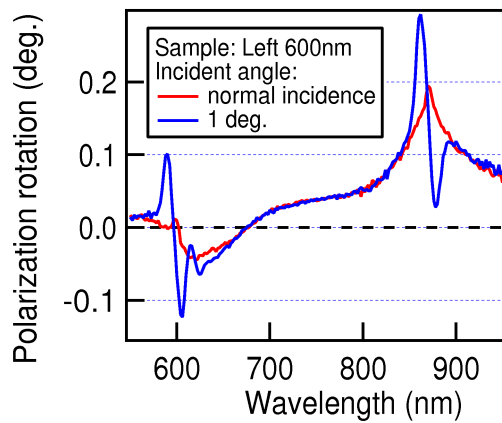


図 5.9: 入射角 1 度の差による偏光回転スペクトルの変化

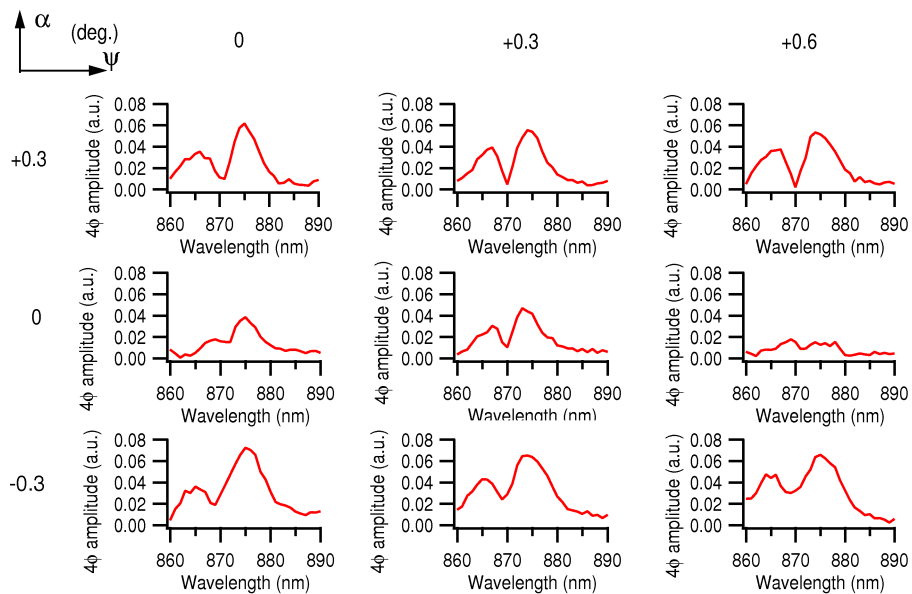


図 5.10: 垂直入射配置決定のための入射角スキャン (刻み角 0.3 度)

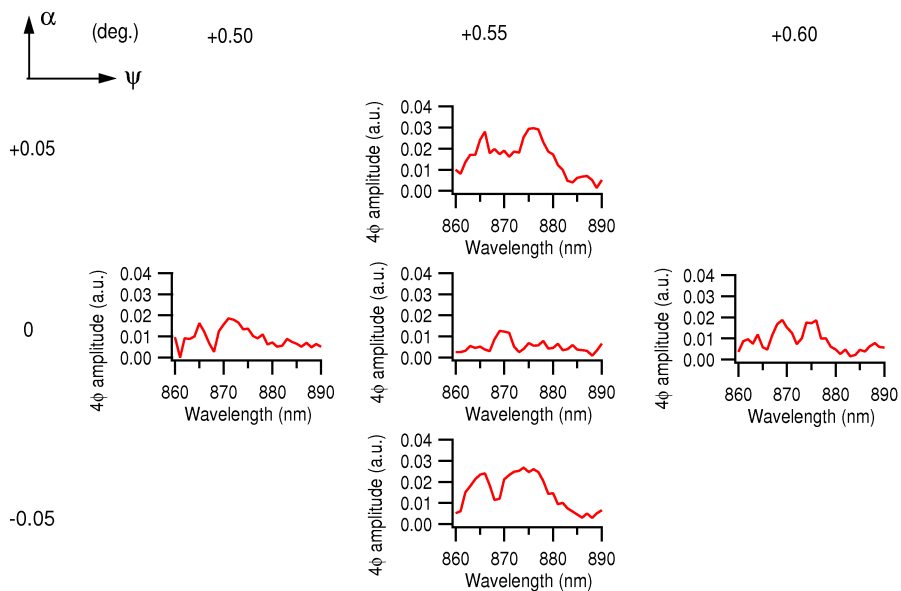


図 5.11: 垂直入射配置決定のための入射角スキャン (刻み角 0.05 度)

ここで、偏光回転角  $\Theta$  の  $4\varphi$  成分に注目すると、(5.4) の第 4 項は  $\varphi = 0$  のときにゼロになるため、偏光回転角  $\Theta$  の  $4\varphi$  成分の大きさが最小になる角度をもって、垂直入射配置とすることができる。

具体的には、ガイドのレーザー光で合わせた垂直配置を仮の原点とし、その周囲で試料に対する入射角  $\psi, \alpha$  を少しずつ変化させ、波長 860nm~890nm の範囲で偏光回転角の  $4\varphi$  成分強度スペクトルを測定し、最もゼロに近くなる角度を探した。 $\psi, \alpha$  のスキャンははじめは大きな刻み角から初めて徐々にその刻みを小さくしていくことを繰り返した。

周期 600nm 左向き試料に対する、刻み角 0.3 度の場合の結果の一部を図 5.10 に、刻み角 0.05 度の場合の結果の一部を図 5.11 に示す。図 5.10 では  $(\psi, \alpha) = (0^\circ, +0.6^\circ)$  で  $4\varphi$  成分の強度は最も小さくなり、さらにその周囲の入射角スキャンの結果として、図 5.11 では  $(\psi, \alpha) = (0^\circ, +0.55^\circ)$  の場合に  $4\varphi$  成分の強度は最も小さくなっていることがわかる。今回の実験では、この  $(\psi, \alpha) = (0^\circ, +0.55^\circ)$  の場合を垂直入射配置とした。

### 5.2.3 垂直入射スペクトル

周期 600nm の試料についての透過率スペクトルおよび、5.2.1 で説明した偏光回転角、楕円率角の試料方位角に依存しないオフセット成分 (簡単のため、以下の本論文ではこれらを指して”偏光回転角”、”楕円率角”と呼ぶことにする) の垂直入射スペクトルを図 5.12 に示す。

左右のキラリティーの異なる構造からのスペクトルを比較した場合、透過率スペクトルはその形状がほぼ同じであるのに対し、偏光回転角、楕円率角では反転したスペクトルが得られている。また、上記の垂直入射配置から試料を  $\psi$  に関して  $180^\circ$  反転し、基板側から光を入射させた場合の偏光回転スペクトルを図 5.13 に示す。この結果より、ここで観測されている偏光回転の符号は光の入射方向に依存しないことがわかる。すなわち相反性を有している。

ここまでの結果より、図 5.12 に示されている偏光変化は、

- 入射偏光に依存しない。
- 構造のキラリティーに依存する。
- 相反性を有する。

という特徴を持っており、自然光学活性に相当する偏光変化が観測されているといえる。この結果は、[30] で報告されている擬二次元キラル構造の光学活性の観測結果と一致している。

さて、図 5.12 の偏光回転角スペクトルは、600nm と 874nm にピークが観測されており、それらの波長では透過率スペクトルにもディップが観測されている。金属二次元アレイ構造における透過率のディップは、表面プラズモン共鳴の波長と関連付けられることが知られている [73][74]。

3.1 節に示したように、垂直入射における表面プラズモンの分散関係は

$$\lambda \sqrt{m_x^2 + m_y^2} = L \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (5.7)$$

<sup>4</sup>計算の詳細は付録 E 参照。

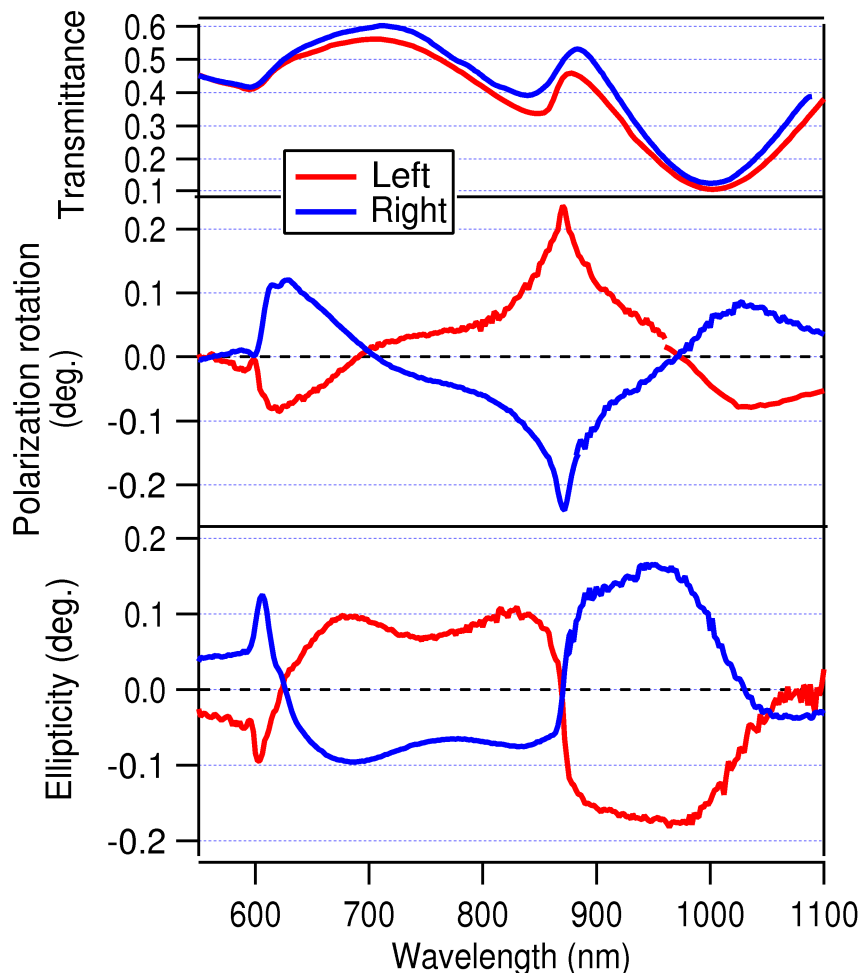


図 5.12: 金属擬二次元キラル構造の垂直入射における透過率、偏光回転角、楕円率角スペクトル 試料：周期 600nm

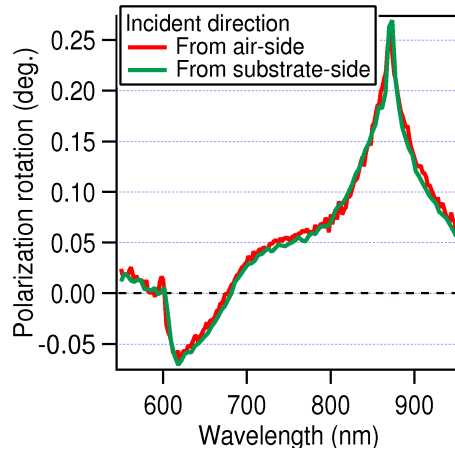


図 5.13: 垂直入射における偏光回転スペクトルの入射方向依存性

と表される。ここで、 $\lambda$ は入射光の波長、 $L$ は二次元アレイの周期、 $\epsilon_d$ は誘電体の誘電率、 $\epsilon_m$ は金属の誘電率、 $m_x$ 、 $m_y$ はある整数である。この式から計算される表面プラズモン共鳴波長と、測定した偏光回転スペクトルの結果を図 5.14 に示す。

図 5.14 の上半分に描かれた直線は (5.7) の右辺を、曲線は (5.7) の左辺をそれぞれ  $\lambda$  の関数としてプロットしたもので、これらの交点が表面プラズモン共鳴波長に相当する。金属薄膜の誘電率は、作製条件などの違いによって、バルクの誘電率とは異なってくるため、 $\epsilon_m$  の値は、エリプソメトリーによって求めた実験値を用いた (図 5.15)。また、 $\epsilon_d$  として空気と石英基板の誘電率の値はそれぞれ 1、2.13 を用いた。

図 5.14 より、周期 600nm、800nm の両方の場合で、計算から求められる表面プラズモン共鳴波長と、観測される偏光回転のピーク波長はよく一致していることがわかる。

また、この結果は、表面プラズモン共鳴波長を決める構造の周期を変えることで、偏光回転が増大される波長を制御することが可能であることを示している。

## 5.2.4 スペクトルの入射角依存性

表面プラズモン共鳴と巨大旋光性の関連をより明確にするため、周期 600nm 左向きの試料に対して、入射角を  $-7^\circ \sim +7^\circ$  の範囲で変化させ、スペクトルの変化を測定した。透過率スペクトル及び偏光回転角スペクトルの入射角依存性を図 5.16 に示す。図 5.16 は、それぞれの入射角で測定した透過率及び偏光回転角スペクトルの値を縦軸を入射光のエネルギー  $E$ 、横軸を入射光の面内波数ベクトル  $k_x = (2\pi/\lambda) \sin \psi$  の値でプロットしたものである。

図 5.16(a) に示した透過率スペクトルの入射角依存性では、入射角を大きくしていくに従って、1.4eV 付近と 2.0eV 付近の垂直入射時の表面プラズモン共鳴波長からピークがスプリットする振舞いが観測されている。このスプリティングは、3.1 節で示したとおり、表面プラズモンの分散関係を反映しているものである。そして、図 5.16(b) の偏光回転角スペクトルの場合にも、透過率スペクトルの場合と同じエネルギーにおいて同様にス



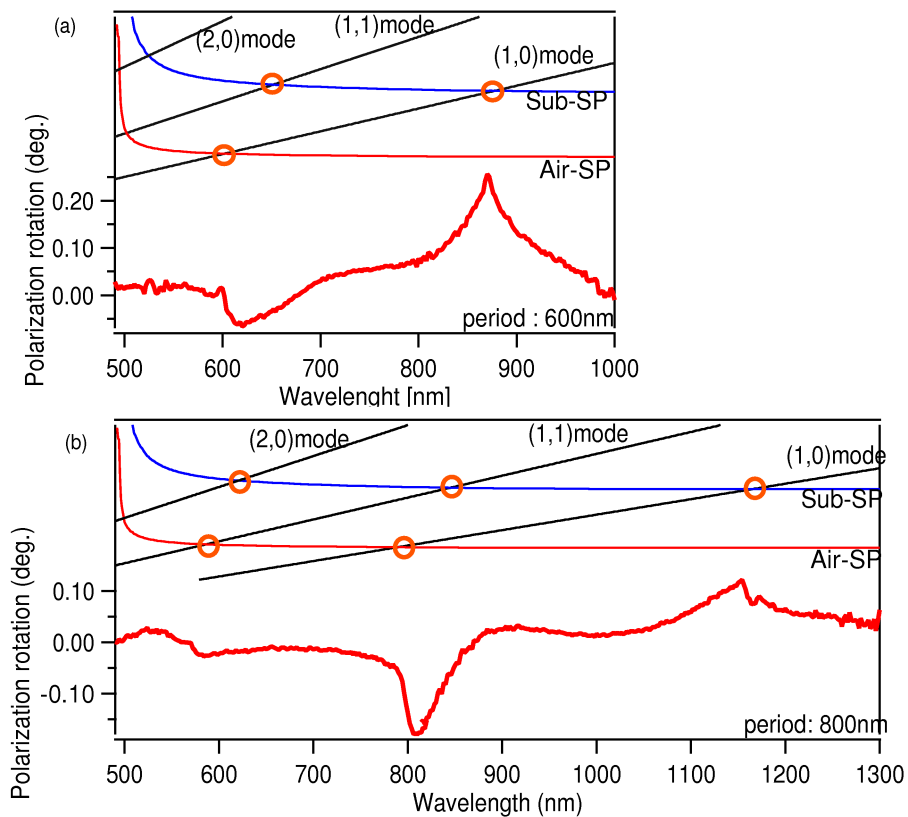


図 5.14: 金属擬二次元キラル構造における表面プラズモン共鳴波長と偏光回転角スペクトルの対応 (a) 周期 600nm 左向き (b) 周期 800nm 左向き ○がプラズモン共鳴条件から計算される共鳴波長 詳細は本文参照

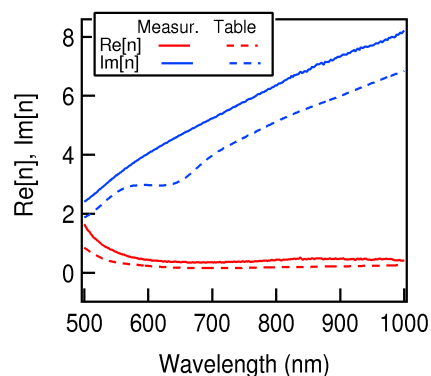


図 5.15: 金の屈折率 点線は作製した薄膜の測定値 破線は文献値 [75]

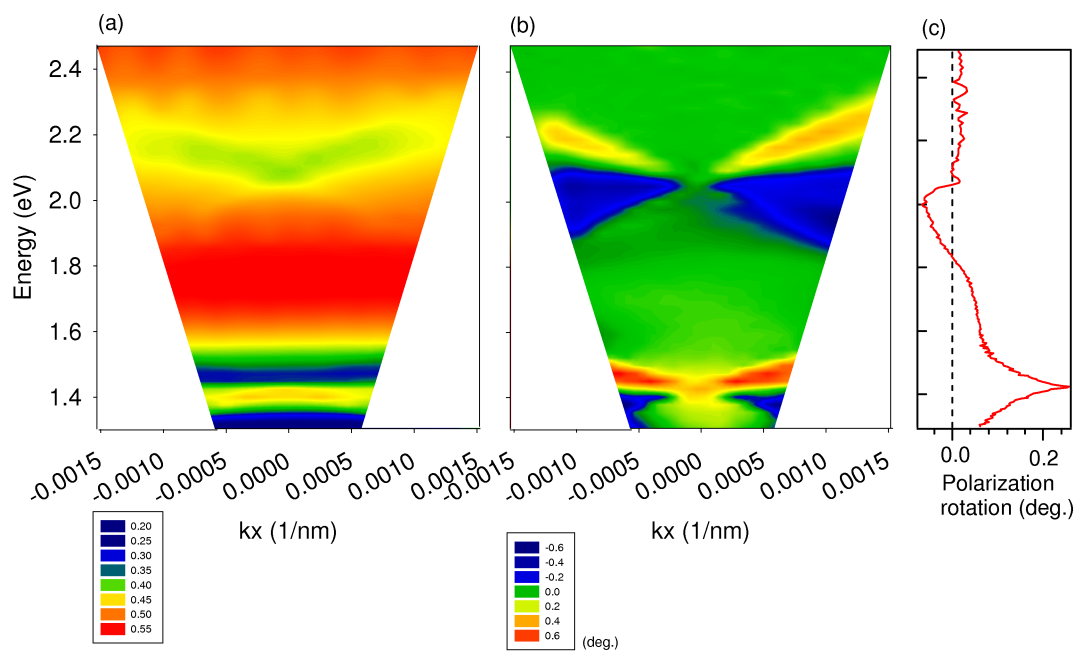


図 5.16: (a) 透過率スペクトルの入射角依存性 (b) 偏光回転角スペクトルの入射角依存性  
 (c) 垂直入射時の偏光回転スペクトル 縦軸は3つのグラフで共通  
 試料：周期 600nm 左向き

プリットする振る舞いが観測されている。

ここまでの実験結果は、擬二次元キラル構造の旋光性が、表面プラズモン共鳴に関連する現象であることを強く示唆するものであると言える。

### 5.3 数値計算による局所電場の解析

本節では、光が金属擬二次元人工キラルナノ構造に入射した際に金属表面に誘起される電場を解析することにより、旋光性発現の微視的なメカニズムについて考察する。

#### 5.3.1 FMM法を用いた数値計算による実験結果の再現

4.3節で説明したFMM法を用いて計算した透過スペクトルを図5.17に示す。構造パラメータは5.1節で述べた値を使用し、金の誘電率は5.2.3と同様に実験から求めた値を用いて計算を行った<sup>5</sup>。

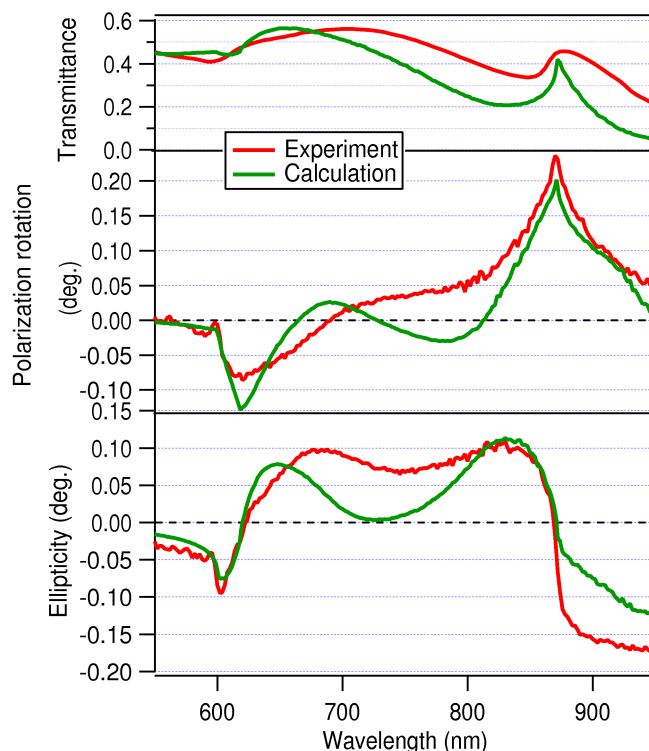


図 5.17: 垂直入射スペクトルの実験結果と数値計算結果との比較  
試料は周期 600nm 左向き

図 5.17 からわかるように、数値計算は、実験結果のスペクトルの振る舞いをよく再現できている。このことから、以下で述べる電場計算の結果も、実際の物理現象を再現できていると考えてよい。

<sup>5</sup>本節での数値計算は Joensuu 大学の Benfeng Bai 博士、Yuri Svirko 教授の協力によって行われた。

### 5.3.2 金属界面における局在電場分布と非局所的相互作用エネルギー

図 5.18、図 5.19 は、波長 870nm の直線偏光が入射した場合に、金属-空気界面に生じる電場分布と、金属-基板界面に生じる電場分布を計算した結果である。計算は、ユニットセルを  $101 \times 101$  のグリッドに分割して行った。また、入射直線偏光の電場強度は 1 として計算を行った。

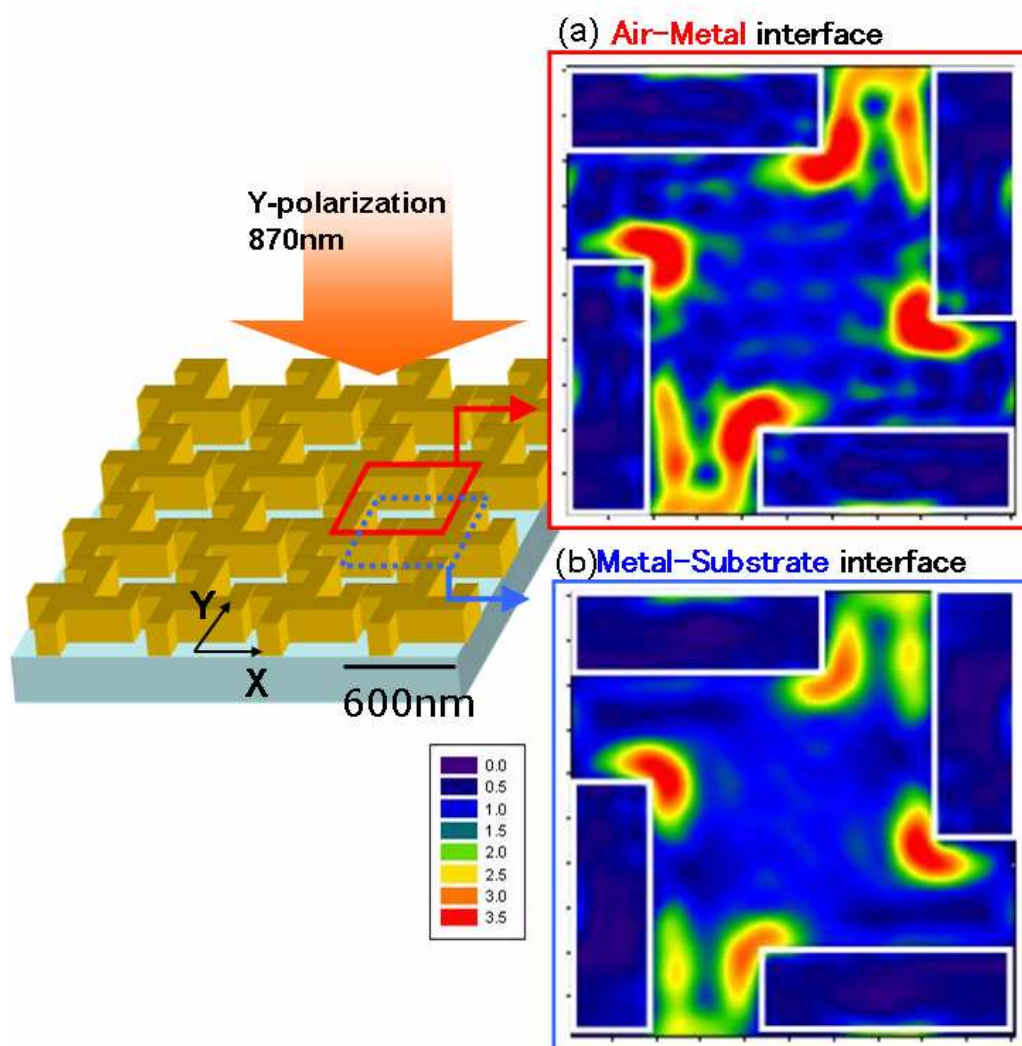
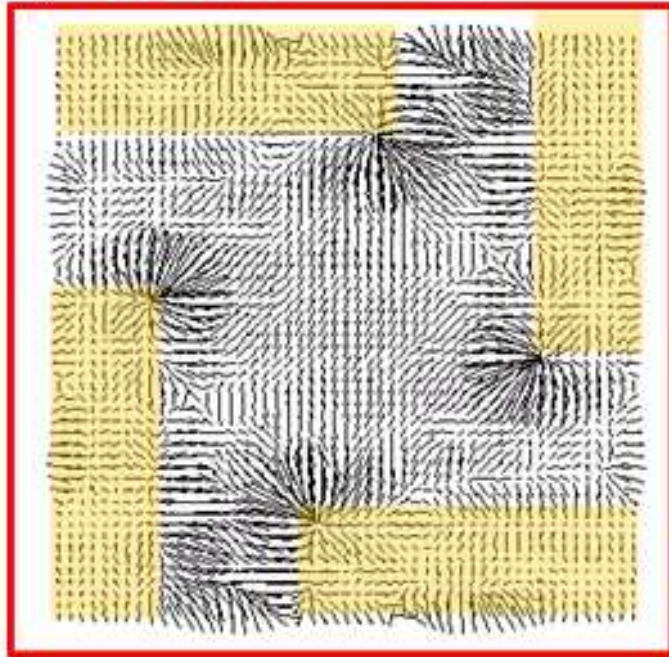


図 5.18: 入射光が金属界面に誘起する電場強度分布の計算結果 図の白線内部が金属部分を表す。(a) 空気-金属界面 (b) 空気-金属界面 入射波長は波長 870nm、入射直線偏光方向は  $y$  軸方向 試料: 周期 600nm 左向き

励起される電場分布は、金属表面の伝播プラズモンであるが、広い領域を一様に励起し、かつ構造に周期性があるため、実際の電場分布は定在波になっていると考えられる。界面での電場分布は一様ではなく、特に金属のエッジ部分において電場強度が強く、また、入射偏光とは異なる方向の電場ベクトルが生じていることがわかる。金属ナノ構造のエッジ

(a) Air-Metal interface



(b) Metal-Substrate interface

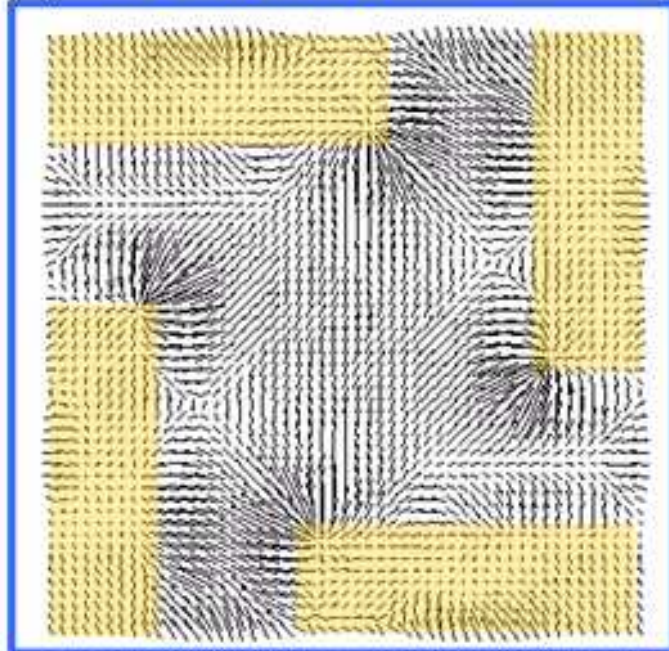


図 5.19: 入射光が金属界面に誘起する電場分布の計算結果のベクトル表示 (a) 空気-金属界面 (b) 空気-金属界面 入射光は波長 870nm の  $y$  軸方向の直線偏光 試料: 周期 600nm 左向き 黄色部が金属部分を表す。

部分において、プラズモン共鳴による電場増強が特に顕著になることはよく知られている [76][77]。

また、図 5.18、図 5.19 より、空気-金属界面と金属-基板界面とでは異なる電場分布が生じていることがわかる。厚さ 23nm という波長よりはるかに短い領域で入射光によって生じる電場分布が異なっているということは、電磁場分布の近傍での変化を無視できない、すなわち空間分散効果の影響が大きいということを意味する。この点について、より定量的な評価を行うため、非局所的相互作用エネルギーの大きさと両界面での電場分布の関係について考察する。

電磁波の平面波解と、二次元面内での等方性を仮定すると、(2.39) と (2.45) より分極ベクトル  $\mathbf{P}$  は、

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \gamma(\mathbf{r})[\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r})] \quad (5.8)$$

と書ける。ここでの  $\mathbf{P}$  は双極子分極だけでなく、非局所的光学応答も含めた分極を表す。また、 $\chi$  は感受率である。

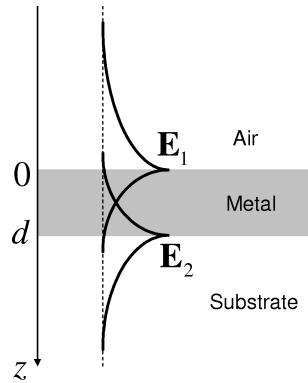


図 5.20: 金属界面における局在電場分布の模式図

ここで、図 5.20 のような、金属両界面の局在電場によって生じる非局所的相互作用エネルギーを考える。一般に、光と物質の相互作用エネルギー密度は

$$U = \int (\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}) dz \quad (5.9)$$

と書けるので [37]、(5.8) を代入すると、

$$U = \int_0^d \chi(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) dz + \int_0^d \gamma(\mathbf{E}[\nabla \times \mathbf{E}]) dz \quad (5.10)$$

この第一項は局所的相互作用エネルギー密度、第二項が非局所的相互作用エネルギー密度を表す。いま、電場が  $z$  のみの関数であると仮定すると、

$$U_{non} = \int_0^d \langle \gamma(\mathbf{E}[\nabla \times \mathbf{E}]) \rangle dz = \int_0^d \left\langle \gamma \left( E_y \frac{dE_x}{dz} - E_x \frac{dE_y}{dz} \right) \right\rangle dz \quad (5.11)$$

と書ける。ここで、ブラケットは光の周期についてサイクル平均をとることを表す。金属両界面における局在電場ベクトルを図 5.20 のようにそれぞれ  $\mathbf{E}_1$ 、 $\mathbf{E}_2$  とすると、電場強

度は界面から離れるに従って指数関数的に減少するため、電場ベクトル  $\mathbf{E}(z)$  は

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_1 e^{-\frac{z}{\delta_1}} + \mathbf{E}_2 e^{-\frac{d-z}{\delta_2}} \quad (5.12)$$

と書くことができる。ここで、 $\delta_1$  及び  $\delta_2$  は  $z = 0$  および  $z = d$  の界面からの電磁波の penetration depth である。(5.12) を書き換えると、

$$\mathbf{E}_1 = \frac{\mathbf{E}(0) - \mathbf{E}(d)e^{-\frac{d}{\delta_2}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \quad (5.13)$$

$$\mathbf{E}_2 = \frac{\mathbf{E}(d) - \mathbf{E}(0)e^{-\frac{d}{\delta_1}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \quad (5.14)$$

となる。ここで、(5.11) において、 $\gamma$  の  $z$  依存性を無視し、(5.13)、(5.14) を用いて実際に積分を行うと<sup>6</sup>、

$$U_{non} = \gamma \frac{\frac{1}{\delta_1} + \frac{1}{\delta_2}}{\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}} \frac{e^{d/\delta_2} - e^{d/\delta_1}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \langle [E_y(0)E_x(d) - E_y(d)E_x(0)] \rangle \quad (5.15)$$

$$\propto \mathbf{n} \cdot \langle [\mathbf{E}(0) \times \mathbf{E}(d)] \rangle \quad (5.16)$$

となる。 $\mathbf{n}$  は基板に対する法線ベクトルである。ここで、 $\mathbf{E}(z)$  は  $x, y$  座標の関数でもあることから、 $\mathbf{x} \equiv (x, y)$  とおいて、 $\mathbf{E}(0) \equiv \mathbf{E}_{air}(\mathbf{x})$ 、 $\mathbf{E}(d) \equiv \mathbf{E}_{sub}(\mathbf{x})$  と表し、さらに

$$\xi(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{n} \cdot \langle [\mathbf{E}_{air}(\mathbf{x}) \times \mathbf{E}_{sub}(\mathbf{x})] \rangle \quad (5.17)$$

とおく。このとき、非局所的相互作用エネルギー  $U_{non}$  が有限の値をとるための条件は、 $\xi \neq 0$ 、すなわち  $\mathbf{E}(0) \times \mathbf{E}(d) \neq 0$  である。これは、非局所的相互作用が有限の値になることによって旋光性が発現するためには、同一の  $(x, y)$  座標において空気-金属界面における電場ベクトル  $\mathbf{E}_{air}$  と、金属-基板界面側における電場ベクトル  $\mathbf{E}_{sub}$  とが非平行な状態になければならないということの意味している。すなわち、非局所的相互作用の大きさは、両界面の電場の振れの大きさで評価できる。

図 5.19 で計算した両界面の電場分布から、(5.17) の  $\xi(\mathbf{x})$  の値を計算を計算した結果を図 5.21 に示す。比較のため、図 5.21 には、同じ周期のアキラルなパターンの場合についての計算結果も示した。図 5.21 より、パターンがキラル、アキラル両方の場合において、ユニットセル内で  $\xi(\mathbf{x}) \neq 0$  となる場所が存在していることがわかる。図 5.18 との比較でわかるとおり、電場強度が大きくなる金属構造のエッジ部分で、 $\xi(\mathbf{x})$  も増大する傾向がある。

さて、非局所的相互作用エネルギーの総和を評価するためには、ユニットセル全体で  $\xi(\mathbf{x})$  の値の和を計算する必要がある。この総和を”field twist parameter”と呼んで  $\Xi$  と表すことにすると、

$$\Xi = \frac{1}{A \langle E^2 \rangle} \int_{\text{unitcell}} \xi(x, y) dx dy \quad (5.18)$$

となる。ここで、 $A$  はユニットセルの面積、 $E$  は入射電場強度の大きさである。

実際に図 5.21 の結果について  $\Xi$  を計算すると、アキラルなパターンの場合には、 $\Xi_{achiral} = 0$  となるのに対し、キラルな左向きパターンの場合には  $\Xi_{chiral}^L \neq 0$  となる。これは、ユニッ

<sup>6</sup>計算の詳細は付録 F 参照。

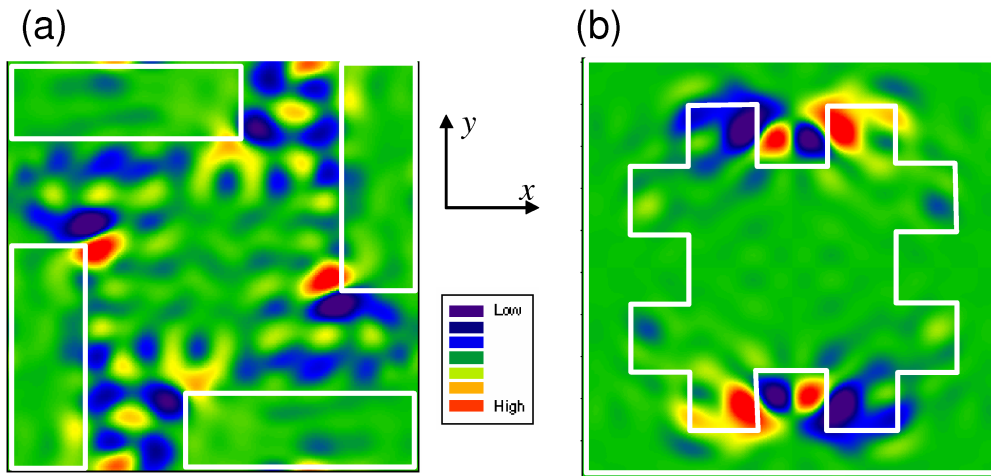


図 5.21:  $\xi(\mathbf{x})$  の数値計算結果 (a) 周期 600nm 左向きキラルパターン (b) 周期 600nm アキラルパターン 入射波長は 870nm、入射直線偏光方向は  $y$  軸方向 (a) は白線で囲まれた部分が金属、(b) は中央の白線と外周の白線で囲まれた部分が金属である。

トセル内での  $\xi(\mathbf{x})$  の値の分布が、アキラルパターンの場合は  $z$  軸に対する 4 回回反対称性を有しているために総和をとると打ち消しあってゼロになるのに対し、キラルパターンの場合には  $z$  軸に対する 2 回回転対称性であるために総和をとっても有限の値になるからである。すなわち、パターンがキラルな場合もアキラルな場合も、ユニットセル内で部分的に非局所的相互作用が有限の値になる場所はあるが、全体の積分をとると、アキラルなパターンの場合のみそれらが対称性によって打ち消しあってゼロになってしまうということである。

最後に、Field tiwst parameter  $\Xi$  の波長依存性について述べる。図 5.17 の計算結果において偏光回転角が小さい波長 720nm の場合の電場分布と Field tiwst parameter の計算結果を図 5.22 に示す。大きな旋光性が発現する 870nm の場合の電場分布と比較すると、図 5.22(a) の電場強度自体も小さく、結果的に  $\xi(\mathbf{x})$  の値も小さくなっていることがわかる。また、双方の比較により、870nm においては特に金属構造のエッジ部分における電場強度の増大が顕著であり、その結果  $\xi(\mathbf{x})$  の値も大きくなっているということがわかる。

Field tiwst parameter  $\Xi$  の波長依存性の計算結果のグラフが図 5.23 である。左右のキラリティーで符号の反転した値が得られており、また、アキラルパターンの場合は全ての波長においてその値がゼロになる。すなわち、ここで導入した Field tiwst parameter の振る舞いは、旋光角スペクトルのゼロを含む符号とキラリティーの関係とよく一致するものである。

なお、今回の計算結果では、Field tiwst parameter  $\Xi$  の 870nm のピーク付近の振る舞いは偏光回転角スペクトルの振る舞いとよく一致したが、偏光回転角スペクトルでピークとなる 620nm 付近では Field tiwst parameter  $\Xi$  の値は大きくならなかった。この違いは、非局所的相互作用エネルギーに関連付けられる Field tiwst parameter  $\Xi$  の値と偏光回転角スペクトルの大きさの関係を厳密に求めていないことや、 $\gamma$  の周波数依存性を考えていないことによる。



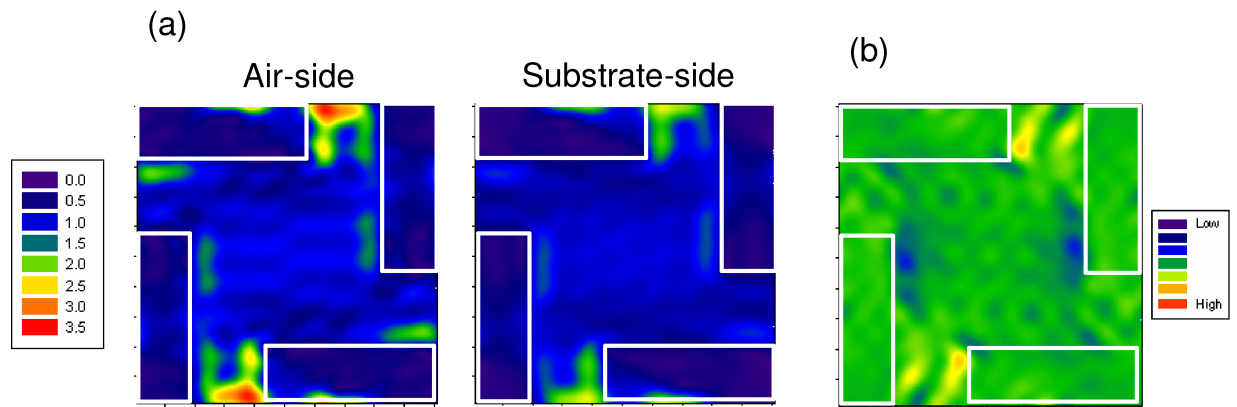


図 5.22: 波長 720nm の直線偏光が入射した場合に金属界面に生じる電場分布 (a) と  $\xi(x)$  の値の分布 (b) の計算結果 試料: 周期 600nm 左向き

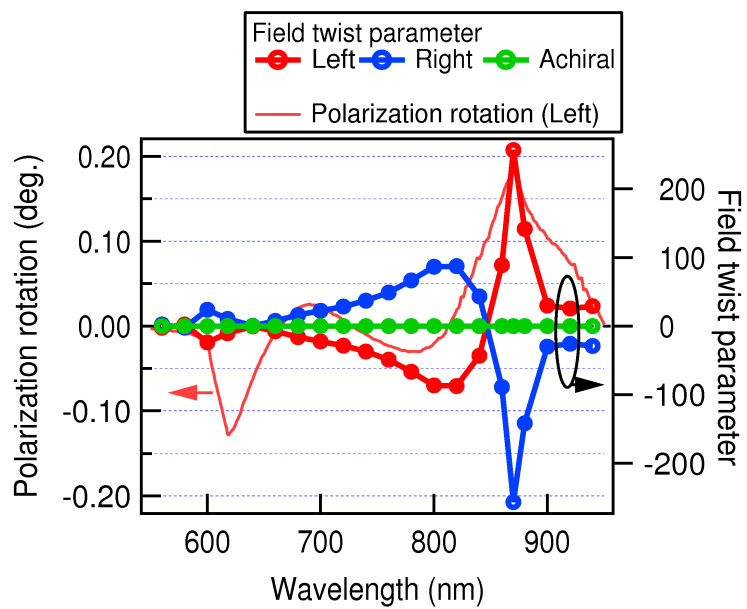


図 5.23: Field twist parameter の波長依存性 グラフの値は全て数値計算結果

## 5.4 微視的旋光性理論との対応

前節では、2.3節で説明した空間分散効果による旋光性という考え方にに基づき、誘起電場の非局所的な振れに着目した。本節では、2.4節で説明した分子分極に基づくミクロスコピックな視点と対応させつつ、擬二次元キラルナノ構造での旋光性発現について考察する。

(2.207) に示したように、 $z$  方向に伝播する光の旋光性の大きさは、

$$\Delta\theta = -\frac{1}{2}\omega\mu_0lN \cdot \text{Re} [\omega(A_{x,yz} - A_{y,xz}) + G'_{yy} + G'_{xx}] \quad (5.19)$$

$$\begin{cases} A_{x,yz} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re} (\langle n | \mu_x | j \rangle \langle j | \Theta_{yz} | n \rangle) \\ A_{y,xz} = \frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega_{jn}}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Re} (\langle n | \mu_y | j \rangle \langle j | \Theta_{xz} | n \rangle) \\ G'_{xx} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im} (\langle n | \mu_x | j \rangle \langle j | m_x | n \rangle) \\ G'_{yy} = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j \neq n} \frac{\omega}{\omega_{jn}^2 - \omega^2} \text{Im} (\langle n | \mu_y | j \rangle \langle j | m_y | n \rangle) \end{cases} \quad (5.20)$$

と書き表される。特に、2.4.4 で示したように、特定の遷移の共鳴数波数近傍においては、 $A_{\alpha,\beta\gamma}$  および  $G'_{\alpha\beta}$  は

$$A_{\alpha,\beta\gamma} = \frac{2}{\hbar} f \omega_{jn} \text{Re} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) + i \frac{2}{\hbar} g \omega_{jn} \text{Re} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | \Theta_{\beta\gamma} | n \rangle) \quad (5.21)$$

$$G'_{\alpha\beta} = -\frac{2}{\hbar} f \omega \text{Im} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) - i \frac{2}{\hbar} g \omega \text{Im} (\langle n | \mu_\alpha | j \rangle \langle j | m_\beta | n \rangle) \quad (5.22)$$

と、その特定の遷移からの寄与のみで近似してよい。

第2章の議論では、 $|n\rangle$ 、 $|j\rangle$  は分子内の量子エネルギー準位を示している。これに対して金属擬二次元キラルナノ構造の場合は、二次元周期構造での表面プラズモンの固有モード状態との対応と同様の議論を行うことができると考えられる。分子の場合には  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  および  $G'_{\alpha\beta}$  の大きさは、(5.20) の表式にあるように、電気双極子遷移、磁気双極子遷移、電気四重極子遷移の行列要素の積で決まるが、金属擬二次元キラルナノ構造の場合にはこれらを、入射光によって誘起される電気双極子モーメント、磁気双極子モーメント、電気四重極子モーメントにそれぞれ置き換えて考えればよい。

旋光性の大きさは、 $A_{\alpha,\beta\gamma}$  および  $G'_{\alpha\beta}$  の大きさで決まるため、光領域における巨大旋光性が発現するためには、(5.20) の表式より、

1.  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  および  $G'_{\alpha\beta}$  の表式に対応する、電気双極子モーメントと電気四重極子モーメントの積、もしくは電気双極子モーメントと磁気双極子モーメントの積が有限の値であること
2. 共鳴周波数  $\omega_{jn}$  が光の周波数領域にあること

が必要であることがわかる。

1. について、旋光性の有無に関しては、2.5節で述べた、物質の対称性に基づいて  $A_{x,yz}$ 、 $A_{y,xz}$ 、 $G'_{xx}$ 、 $G'_{yy}$  の各行列要素が有限の値であるかどうかを調べた議論と等価である。そして、物質の対称性が  $C_4$  である場合はこれらの行列要素は有限の値になるのに対し、物質の対称性が  $C_{4v}$  の場合はゼロとなることは2.5.5で既に確認している。

なお、基板の効果はこの対称性の議論によって理解できる。基板が無い場合を考えると、この物質は  $z$  軸方向に対して鏡映対称性を有する  $C_{4h}$  の対称性に属する。このとき、表

2.2 より、 $A_{\alpha,\beta\gamma}$  に相当する軸性 3 階テンソルと、 $G_{\alpha\beta}$  に相当する極性 2 階テンソルは、どちらも値を持たないことがわかる。すなわち、[30] で議論されているように、基板の存在によって  $z$  方向の対称性が破られている場合にのみ旋光性は発現する。

2. に関しては、共鳴周波数においては  $A_{\alpha,\beta\gamma}$ 、 $G_{\alpha\beta}$  の表式に含まれる  $1/(\omega_{jn}^2 - \omega^2)$  の項が発散的に増大するため、大きな旋光性が発現することは容易に理解できる。自然界にある旋光性分子や旋光性結晶の場合、この共鳴波長は物質に固有の値であるが、擬二次元人工キラル構造の場合は構造の周期によって表面プラズモン共鳴波長を自在に変えることができるため、可視光やさらに長い波長域においても大きな旋光性を発現させることが可能になる。

最後に、金属擬二次元キラル構造の旋光性とミクロスコピックな旋光性理論との対応について考える。本研究で扱う人工物質は巨視的な物質であり、光学応答は入射電磁波がこの物質に時空間で変動する電荷分布や分極を誘起し、それが放射源となって電磁波を放射するという一連のプロセスとして扱うことができる。

ここでまず、例えば図 5.19 に示すような電場および磁場ベクトルの分布とその時間依存性が数値計算などによって明らかになっている場合の、それぞれの電気磁気モーメントの評価方法について考える。電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$ 、電気四重極子モーメント  $Q_{ij}$ 、磁気双極子モーメント  $\mathbf{m}$  は、それぞれ次のように表される [40]。

$$\mathbf{p} = \int \mathbf{x}' \rho_e(\mathbf{x}', t) d^3x' \quad (5.23)$$

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{x}' \times \mathbf{i}_e(\mathbf{x}', t) d^3x' \quad (5.24)$$

$$Q_{ij} = \int \left( x'_i x'_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} x'^2 \right) \rho_e(\mathbf{x}', t) d^3x' \quad (5.25)$$

ここで、 $\rho_e(\mathbf{x}, t)$ 、 $\mathbf{i}_e(\mathbf{x}, t)$  は金属導体内の自由電子による電荷密度分布および電流密度分布を表す。また、積分はユニットセル内について行うものとする。すなわち、これらのモーメントの値を計算するためには、 $\rho_e(\mathbf{x}, t)$  及び  $\mathbf{i}_e(\mathbf{x}, t)$  がわかればよい。

さて、物質中の Maxwell 方程式は

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{x}, t) - \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \mathbf{i}_e(\mathbf{x}, t) \quad (5.26)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) = \rho_e(\mathbf{x}, t) \quad (5.27)$$

と表されるが、図 5.19 に示すような数値計算結果から、これらの式の  $\mathbf{D}$  および  $\mathbf{H}$  は直ちに求められる。これらに上の二式を適用することによって、 $\rho_e(\mathbf{x}, t)$ 、 $\mathbf{i}_e(\mathbf{x}, t)$  を求めることができ、電気磁気モーメントも計算することが可能である。計算の結果、 $Q_{ij}$  もしくは  $\mathbf{m}$  が有限の値になれば、旋光性が発現する。これは、上記の対称性の議論で導かれる結果と一致するはずである。

さて、(5.23)(5.24)(5.25) の形で書き表される時間的に変化する電気磁気モーメントは、電磁場を放射する。電気双極子放射、磁気双極子放射、電気四重極子放射によって生じる磁場ベクトル<sup>7</sup>をそれぞれ  $\mathbf{H}_p$ 、 $\mathbf{H}_m$ 、 $\mathbf{H}_Q$  とすると、 $z$  軸方向の十分遠方の自由空間にお

<sup>7</sup>表記の容易さからここでは磁場ベクトルを考える。自由空間では磁場ベクトルと電場ベクトルは直交しているため、偏光回転に関してはどちらで議論してもよい。

いて、それらは次のように書き表される [38]。

$$\mathbf{H}_p = \frac{ck^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n}_z \times \mathbf{p}) \quad (5.28)$$

$$\mathbf{H}_m = \frac{k^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (\mathbf{n}_z \times \mathbf{m}) \times \mathbf{n}_z \quad (5.29)$$

$$\mathbf{H}_Q = -\frac{ick^3}{8\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \{\mathbf{n}_z \times \mathbf{Q}(\mathbf{n}_z)\} \quad (5.30)$$

ここで、 $c$ は光速、 $r$ は各電気磁気モーメントの原点から観測点までの距離、 $k$ は放射された電磁波の波数ベクトルの大きさ、 $\mathbf{n}_z$ は $z$ 方向の単位ベクトルである。また、 $\mathbf{Q}(\mathbf{n})$ は次のように定義される。

$$Q_\alpha = \sum_\beta Q_{\alpha\beta} n_\beta \quad (5.31)$$

よって、 $\mathbf{Q}(\mathbf{n}_z) = (Q_{xz}, Q_{yz}, Q_{zz})$  である。

(5.32)(5.33)(5.34)の表式より、各モーメントの $z$ 成分は $\mathbf{H}$ に寄与しない。よって、各モーメントは $xy$ 平面内にあるとしても一般性を失わない。このとき、各モーメントより放射される磁場の向きは、(5.32)(5.33)(5.34)の表式より、図5.24のようになる。

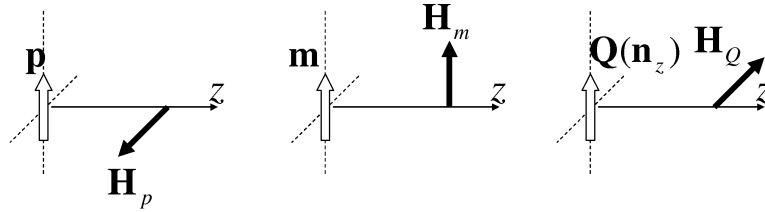


図 5.24: 電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$ 、磁気双極子モーメント  $\mathbf{m}$ 、電気四重極子モーメント  $\mathbf{Q}$  から  $z$  方向に放射される磁場ベクトルの向き

すなわち、入射光によって誘起される電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  に対して、 $\mathbf{p}$  と同じ方向の  $\mathbf{m}$  成分あるいは  $\mathbf{p}$  に直交する方向の  $\mathbf{Q}(\mathbf{n}_z)$  成分が有限の値である場合、偏光回転が生じる。ここでは、 $\mathbf{p} \parallel x$  軸と仮定し、偏光回転に寄与する  $\mathbf{m}$  の  $x$  方向成分および  $\mathbf{Q}(\mathbf{n}_z)$  の  $y$  方向成分のみが存在する場合を考えると、それらの電気磁気モーメントによって誘起される磁場は、

$$\mathbf{H}_p = \frac{ck^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (0, p_x, 0) = \frac{k^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (0, cp_x, 0) \quad (5.32)$$

$$\mathbf{H}_m = \frac{k^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (m_x, 0, 0) \quad (5.33)$$

$$\mathbf{H}_Q = \frac{ick^3}{8\pi} \frac{e^{ikr}}{r} (Q_{yz}, 0, 0) = \frac{k^2}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \left(\frac{i\omega}{2} Q_{yz}, 0, 0\right) \quad (5.34)$$

このとき、入射光と同じ方向の振動磁場を放射する  $\mathbf{H}_p$  と、磁気双極子モーメント及び電気四重極子モーメントの寄与による  $\mathbf{H}_m + \mathbf{H}_Q$  とのなす角を  $\Delta\theta$  とすると、 $\theta \ll 1$  と

して、

$$\Delta\theta \propto |\mathbf{H}_p \times (\mathbf{H}_m + \mathbf{H}_Q)| \quad (5.35)$$

$$\propto \left| \begin{pmatrix} 0 \\ p_x \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} m_x + \frac{i\omega}{2}Q_{yz} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right| = p_x m_x + \frac{i\omega}{2} p_x Q_{yz} \quad (5.36)$$

となる。 $\mathbf{p} \parallel \mathbf{y}$ 軸の場合も同様に考慮すると、

$$\Delta\theta \propto \frac{i\omega}{2}(p_x Q_{yz} - p_y Q_{xz}) + p_y m_y + p_x m_x \quad (5.37)$$

と書くことができる。

これを (5.19)、(5.20) に示した分子の旋光性を記述する量子力学的表記と比較すると、(5.37) は確かに  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  における電気双極子モーメントの行列要素と電気四重極子モーメントの行列要素の積、および  $G'_{\alpha\beta}$  における電気双極子モーメントの行列要素と磁気双極子モーメントの行列要素の積に対応する形で書き表されていることがわかる。

上記の議論は、数値計算結果を用いて、擬二次元キラル構造における旋光性が、これらの電気磁気モーメントからのどのような寄与によって発現しているかを調べる事が可能であることを意味している。すなわち、前節で述べたように、擬二次元キラル構造における ( $z$  方向依存性も含めた) 電場分布及び磁場分布の数値計算結果から、(5.26)(5.27) を用いて  $\mathbf{i}_e$  および  $\rho_e$  を求め、その結果から (5.23)(5.24)(5.25) によりそれぞれの電気磁気モーメントがベクトルとして計算できる。これらのベクトル成分のうち、上述の偏光回転に寄与する成分の大きさを評価すればよい。

5.3 節での Field twist parameter を用いた議論は、旋光性の起源を金属界面のみの電場ベクトルのみに帰着させるという単純化したとらえ方をし、非局所的相互作用の大きさをそれらの振れの大きさとして評価したものであったが、5.3 節の最後に述べたような問題点も生じていた。本節での議論は、電場磁場分布の数値計算結果を電気磁気モーメントとそこからの電磁波放射の大きさに帰着させて解釈するものであり、よりミクロスコピックな理解が可能になる。また、これを逆に利用することで、磁気双極子モーメントあるいは電気四重極子モーメントをより大きくするのに適した構造設計も可能になるはずである。

## 第6章 誘電体キラルフォトリック結晶による 巨大旋光性の実現

これまでに報告されている擬二次元キラルナノ構造を用いた偏光操作の研究は、金属薄膜を用いて行ったものがほとんどである。しかしながら、金属以外の物質で、巨大旋光性を有する擬二次元キラルナノ構造を実現できれば、その展開の可能性が大きく広がると考えられる。

前章の結果より、金属擬二次元キラルナノ構造の界面における局在電場の誘起が、大きな空間分散効果を引き出す上で重要であることがわかった。本研究では、この知見を活かし、汎用の電子線ビームリソグラフィ技術を用いて作製した導波路構造を有する擬二次元キラルフォトリック結晶構造において、ゼロ次透過光において大きな偏光変化が観測されることを示す。

### 6.1 誘電体キラル構造を用いた偏光操作に関するこれまでの研究

誘電体に対して光の波長程度の周期構造を人工的に作製した構造はフォトリック結晶 (Photonic crystal) と呼ばれる。この構造は光の分散関係を人為的に制御することができるため、例えば、超 high-Q 共振器の実現と発光制御 [78][79]、光の群速度制御 [80][81]、半導体レーザーからの発光パターン制御 [82] など、新たな光波操作技術として近年精力的に研究が進められている。

これまでのフォトリック結晶の研究は、主に試料作製の容易さから二次元フォトリック結晶が用いられることが多く、周期構造を構成する単位構造としては四角形や円形など、対称性の良い形状が用いられることがほとんどであった。この点に関して近年、Thielらは、高度なレーザー形成技術を用いることで三次元的なキラル構造を有するフォトリック結晶の作製に成功し、その構造が非常に大きな円二色性を有することを報告している [83][84]。しかしながらこの三次元キラル構造は、作製には高度なレーザー三次元加工技術を用いなければならないという欠点がある。

また、序章で述べたように、二次元の誘電体キラルナノ構造については、ゼロ次透過光の旋光性の有無については、実験と計算で一致した見解が得られていないのが現状である。

### 6.2 試料構造

前章で説明した金属擬二次元人工キラルナノ構造の場合、巨大旋光性の発現には、金属表面プラズモンの局在電場が誘起されることによって光と物質の非局所的相互作用が増大されることが重要であった。しかしながら、同じ構造を誘電体で作製した場合、表面プラ

ズモン共鳴のような自由電子と結合した局在電場は形成されない。そこで本研究では、誘電体二次元キラル格子と基板との間に導波路層を導入した構造を作製し、導波路内部に光が局在する効果を利用して、旋光性の共鳴的増大を実現することを試みた。

この点に関する数値計算による予備検討の結果を図 6.1 に示す。Drude モデルを用いて計算した周期 600nm 厚さ 100nm の Au キラルアレイ構造の偏光回転スペクトル図 6.1(a) に対し、TiO<sub>2</sub> を想定して Au の部分の屈折率の値を 2.0 に代えた場合、図 6.1(b) のように偏光回転角はほぼゼロになってしまう。ここで、図 6.1(c) のようにキラルアレイ構造の下部に導波路構造を導入すると、鋭いピーク構造を有する偏光回転スペクトルが観測されるようになる。

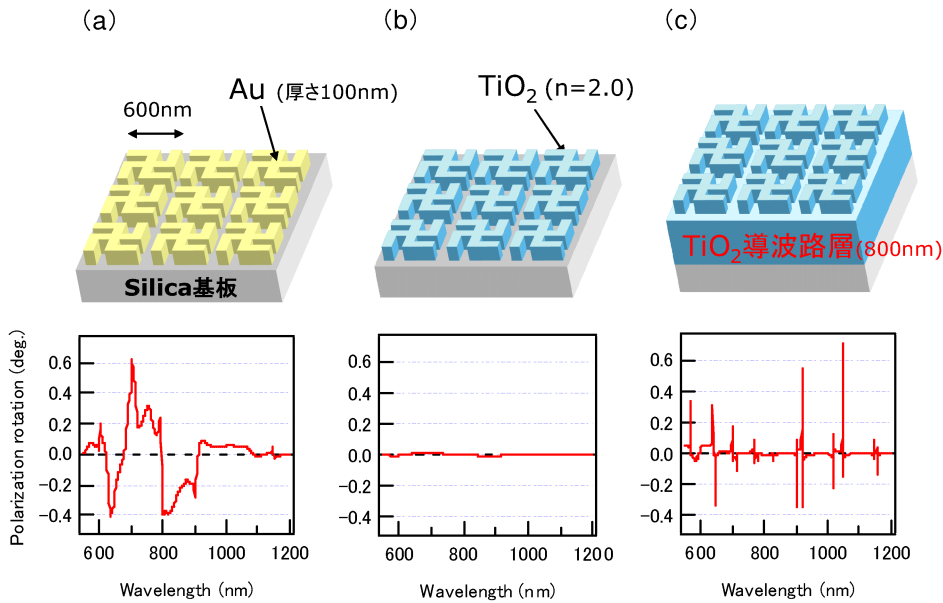


図 6.1: 数値計算による金属および誘電体キラルナノ構造の偏光回転スペクトルの比較 (a) 金属構造 (b) 誘電体構造 (c) 導波路構造を伴う誘電体構造 計算は DiffRACTMOD(R-soft) を用いて行った

試料は、まず電子ビーム蒸着法を用いてシリカ基板上に TiO<sub>2</sub> 膜を作製し、次に電子線ビームリソグラフィと反応性イオンエッチングを用いてキラル構造を作製した<sup>1</sup>。試料作製プロセスの概要を図 6.2 に示す。また、作製した誘電体フォトニック結晶の構造を図 6.3 に示す。作製した試料は、キラル層の厚さは 410nm、導波路層の厚さは 820nm で、キラル層の面内周期は 600nm である。パターンは左向き、右向きの両方を用意した。

金薄膜の場合と同様に、蒸着によって製膜した実際の TiO<sub>2</sub> 薄膜の屈折率は文献値とは異なってくる。本研究で作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の屈折率は、エリプソメトリーの測定結果より、次の Sellmeier の公式でよくフィッティングできることがわかった (図 6.4)。

$$n_{\text{TiO}_2} = 1 + \frac{3.094}{1 - (215.5/\lambda)^2} \quad (6.1)$$

ここで、 $\lambda$  は入射波長 (単位は nm) である。

<sup>1</sup>試料の作製は Joensuu 大学の Benfeng Bai 博士によって行われた。

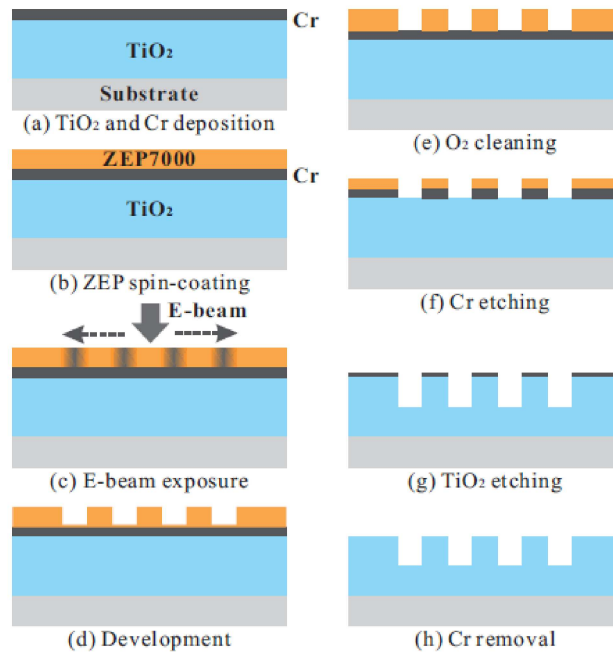


図 6.2: 誘電体フォトニック結晶の試料作製プロセスの概要

### 6.3 垂直入射スペクトル

右向き左向きそれぞれのパターンの垂直入射における透過スペクトルを図 6.5(a) に示す。透過率スペクトルは、パターンのキラリティーが反転してもほとんど変化しないことがわかる。また、後に詳しく説明するように、導波路共鳴に対応する鋭いピークと、Fabry-Pérot 共鳴による緩やかな変調の両方が観測されている [90]。

図 6.5(b)(c) に偏光回転角スペクトルおよび楕円率角スペクトルを示す。偏光回転角、楕円率角ともにキラリティーに応じて符号が反転しており、図 6.6 に示すように、偏光回転スペクトルは光の入射方向に依存しないことから、金属擬二次元キラルナノ構造の場合と同様に旋光性が観測されていることがわかる。

さらに、偏光回転角の最大値は、638nm において 26.5 度に達し、金属擬二次元キラルナノ構造で観測された偏光回転角の最大値 (~ 1.5 度 [30]) の 10 倍以上の大きさになることが明らかになった。Kramers-Kronig の関係により、旋光角のピーク波長においては、楕円率角はゼロになる。すなわち、適切な波長を選択すれば、偏光方向のみを変化させることが可能となる。

図 6.5(a)(b)(c) を比較すると、透過率のディップ波長において大きな変化が生じており、導波路共鳴および Fabry-Pérot 共鳴によって偏光変化が増大されていると考えられる。この対応については 6.4 節においてさらに詳しく考察する。

誘電体キラルフォトニック結晶の偏光回転スペクトルの試料方位角依存性を図 6.7 に示す。図 5.6 で示したように、金属擬二次元人工キラルナノ構造の場合は試料方位角によってスペクトル形状が大きく変化したのに対し、誘電体キラルフォトニック結晶の場合は、



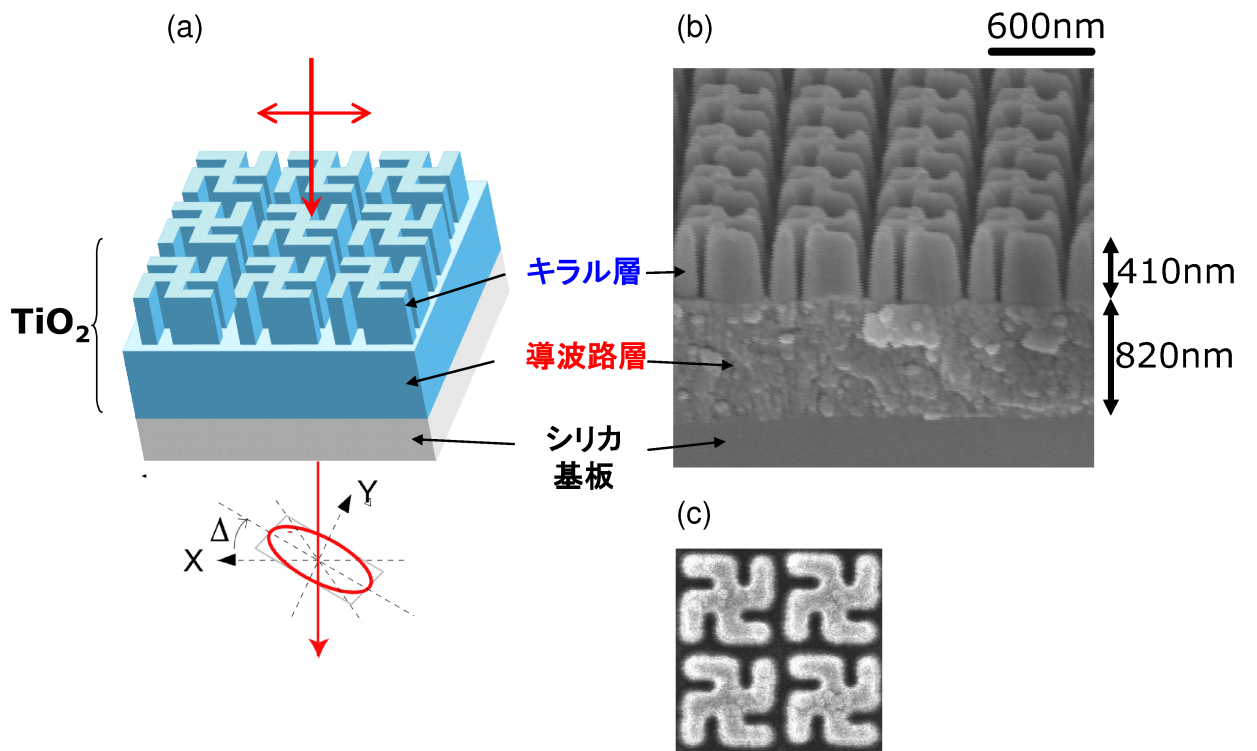


図 6.3: (a) 作製した誘電体キラルフォトニック結晶の模式図  
 (b) 断面 SEM 画像 (c) 上方 SEM 画像 試料は左向きサンプル

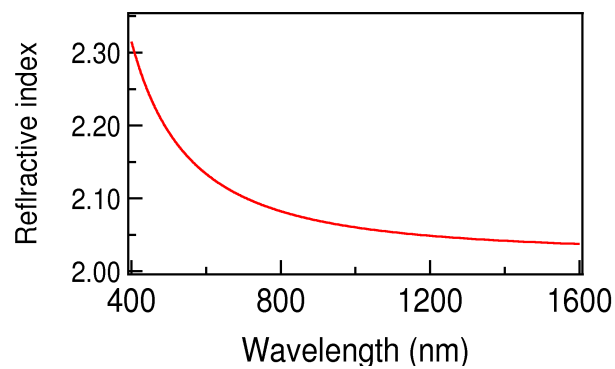


図 6.4: 本研究で作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の屈折率

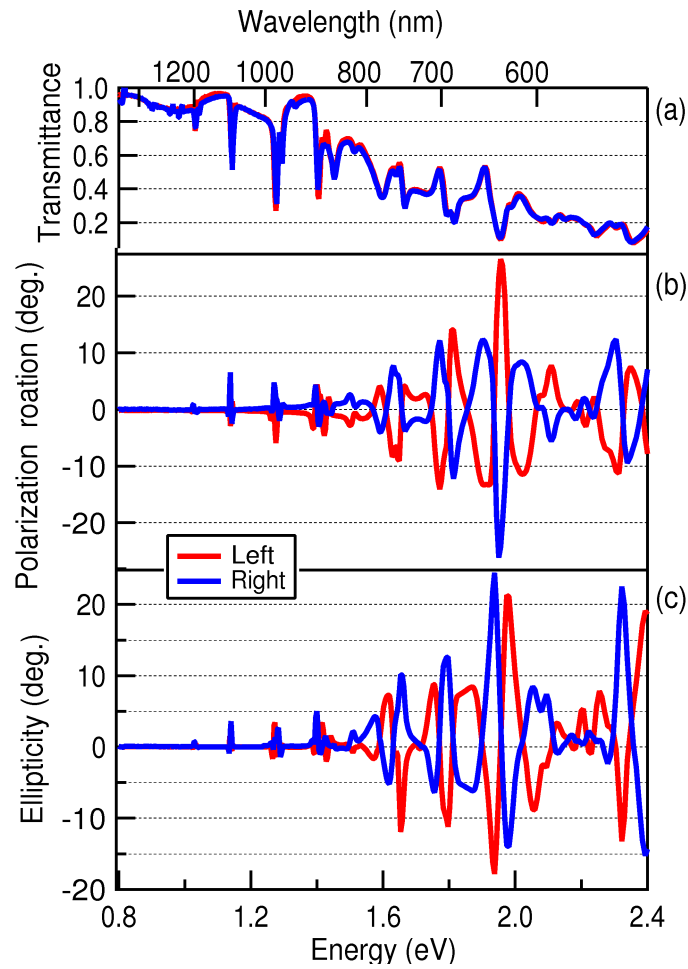


図 6.5: 誘電体キラルフォトニック結晶の垂直入射スペクトル  
 (a) 透過率スペクトル (b) 偏光回転角スペクトル (c) 楕円率角スペクトル

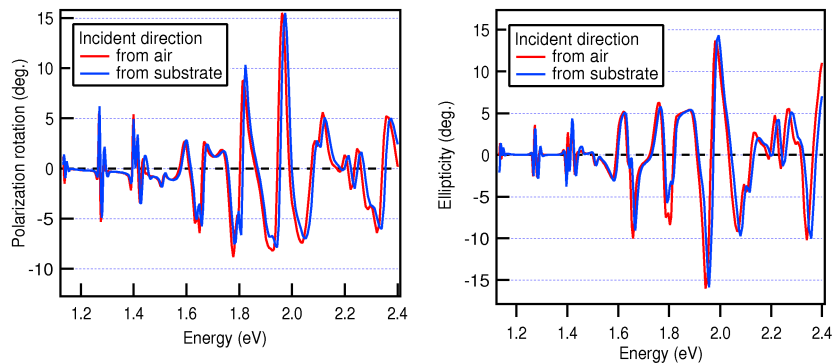


図 6.6: 偏光回転角及び楕円率角スペクトルの入射方向依存性

試料方位角を変えてもスペクトル形状はほとんど変化しないように見える。ここで、偏光回転角が最大となる波長 634nm における偏光回転角の試料方位角依存性を図 6.8 に示す。図 6.8 におけるフィッティング曲線は (5.6) の関数を用いた。このグラフより、旋光角の大きさ 26.5 度に対して、複屈折の大きさは約 5 度であることがわかる。この複屈折の大きさは、図 5.6 における金属擬二次元キラルナノ構造で観測されている複屈折の大きさと同程度である。これは、複屈折の大きさは電子線ビームリソグラフィーの際に生じる面内異方性の大きさのみで決まるためであると考えられる。すなわち、誘電体フォトニック結晶は、複屈折の大きさは金属擬二次元キラルナノ構造の場合と同程度のままで、旋光性のみが増大されていると言える。

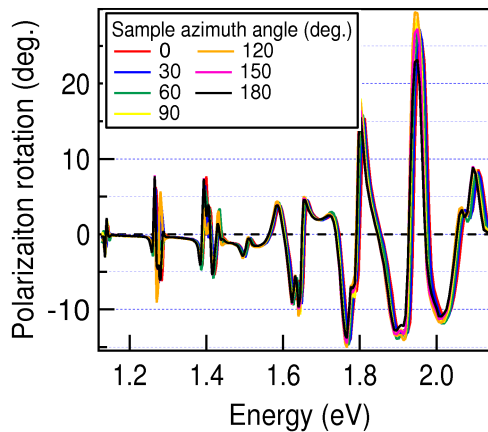


図 6.7: 偏光回転角スペクトルの試料方位角依存性

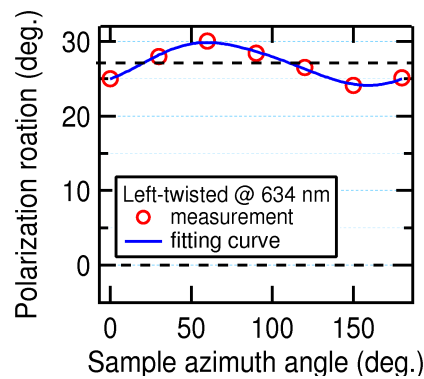


図 6.8: 偏光回転角の試料方位角依存性  
入射波長 : 634nm

## 6.4 スペクトルの入射角依存性

垂直入射の場合に観測されたスペクトルの特性をより詳しく調べるため、入射角を  $0^\circ$  から  $6^\circ$  まで  $1^\circ$  おきに変化させて、スペクトルの入射角依存性を測定した。

上部に周期構造を有する導波路においては、外部からの入射光が周期構造を通じて結合することにより、面内波数ベクトル  $\beta$  の導波路モードを励起することが可能になる [89]。周期  $d$  の周期構造を有する導波路において、このような導波路モードの励起条件は、金属二次元周期構造の場合と同様に、

$$\beta = k_{\parallel} + \frac{2\pi}{d}(m_x \mathbf{x} + m_y \mathbf{y}) \quad (6.2)$$

と表される。ここで、 $k_{\parallel}$  は入射光の面内波数ベクトル、 $\mathbf{x}$  および  $\mathbf{y}$  は二次元面内の周期方向にとった  $x$  および  $y$  方向の単位ベクトル、 $m_x$  および  $m_y$  はある整数である。このとき、導波路の TE モードの分散関係は (3.48) で表される。

(3.48)、(6.2) より、二次元周期構造を有する導波路モードは、 $(M, m_x, m_y)$  の整数の組み合わせで指数付けすることが可能である。(3.48)、(6.2) から求められる導波路モードの

分散関係は、面内周期  $d$  によって大きく変化する。その一方で、導波路層厚は分散関係の形状にはほとんど影響しないが、カットオフ周波数の値に影響する。

誘電体キラルフォトニック結晶のキラル層が図 3.4 のクラッド層に、導波路層が図 3.4 の導波路層に相当すると仮定し<sup>2</sup>、 $l = 830\text{nm}$ 、 $n_f = 2.0$ 、 $n_c = 1.0$ 、 $n_s = 1.5$  とした場合に (3.48)、(6.2) より得られる分散関係を、図 6.9 に示す。キラル層の実効屈折率には、 $\text{TiO}_2$  の誘電率と空気の誘電率の体積平均の平方根を用いた。

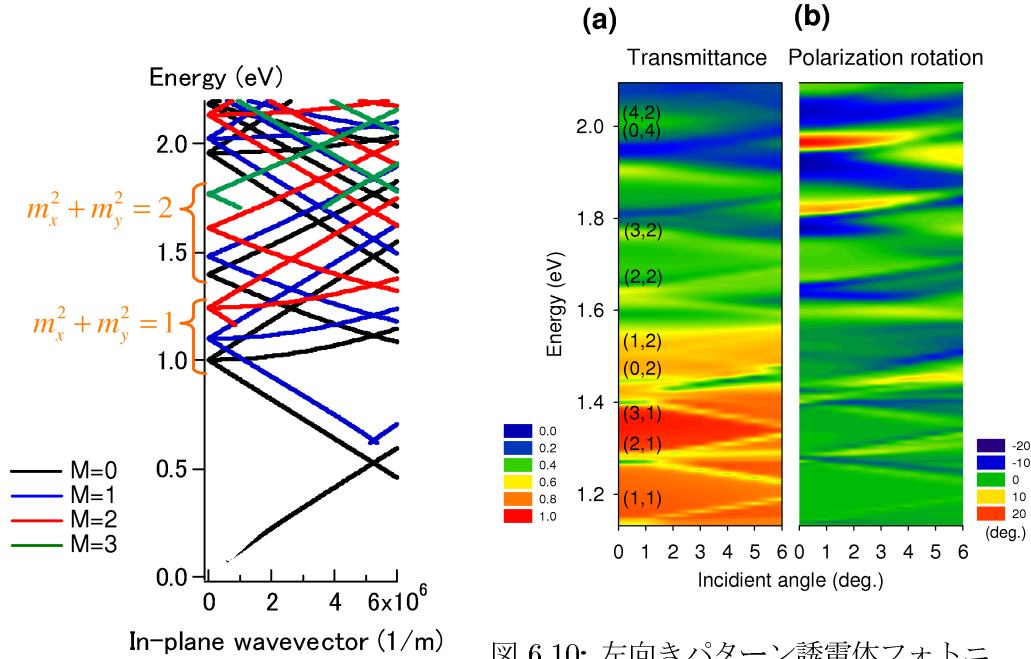


図 6.9: 二次元周期構造を有する導波路 TE モードの分散関係

図 6.10: 左向きパターン誘電体フォトニック結晶のスペクトル入射角度依存性 (a) 透過率スペクトル 数字はモード次数  $(M, m_x^2 + m_y^2)$  を表す。 (b) 偏光回転角スペクトル

左向きパターンの誘電体フォトニック結晶に対する透過率スペクトルおよび偏光回転角スペクトルの入射角依存性の測定結果を図 6.10 に示す。線幅の狭い導波路共鳴のピークと、線幅の広い Fabry-Pérot 共鳴によるピークとが観測されている。導波路共鳴のピークの振る舞いに関しては、 $1.5\text{eV}$  以下で観測されているピークは入射角の増大に従ってスプリットするブランチと、入射角にほとんど依存しないブランチのあわせて三本のブランチが観測されているのに対し、 $1.5\text{eV}$  以上でのそれはスプリットする二本のブランチのみが観測される。図 6.9 に示された分散関係と比較すると、前者は  $m_x^2 + m_y^2 = 1$  の導波路共鳴に、後者は  $m_x^2 + m_y^2 = 2$  の導波路共鳴に対応するものであることがわかる。入射角依存性の振る舞いから判別できるそれぞれのブランチのモード指数を図 6.9(a) に示した。

図 6.9(b) に示した偏光回転角スペクトルの入射角依存性においても、(a) の透過率スペクトルと明らかに同じ振る舞いを示しており、旋光性の増大には、導波路層での共鳴効果が重要な役割を果たしていることがわかる。

<sup>2</sup>この仮定が妥当であることは次節における  $z$  方向の電場分布計算からもわかる。

## 6.5 数値計算結果との比較

前節でのスペクトル入射角依存性による議論の正当性を確認するために、FMM法を用いた数値計算を行った<sup>3</sup>。TiO<sub>2</sub>の屈折率の実部は、図6.4に示したエリプソメトリーによる実測値を用い、虚部の値は0.001として計算を行った。透過率および偏光回転角の垂直

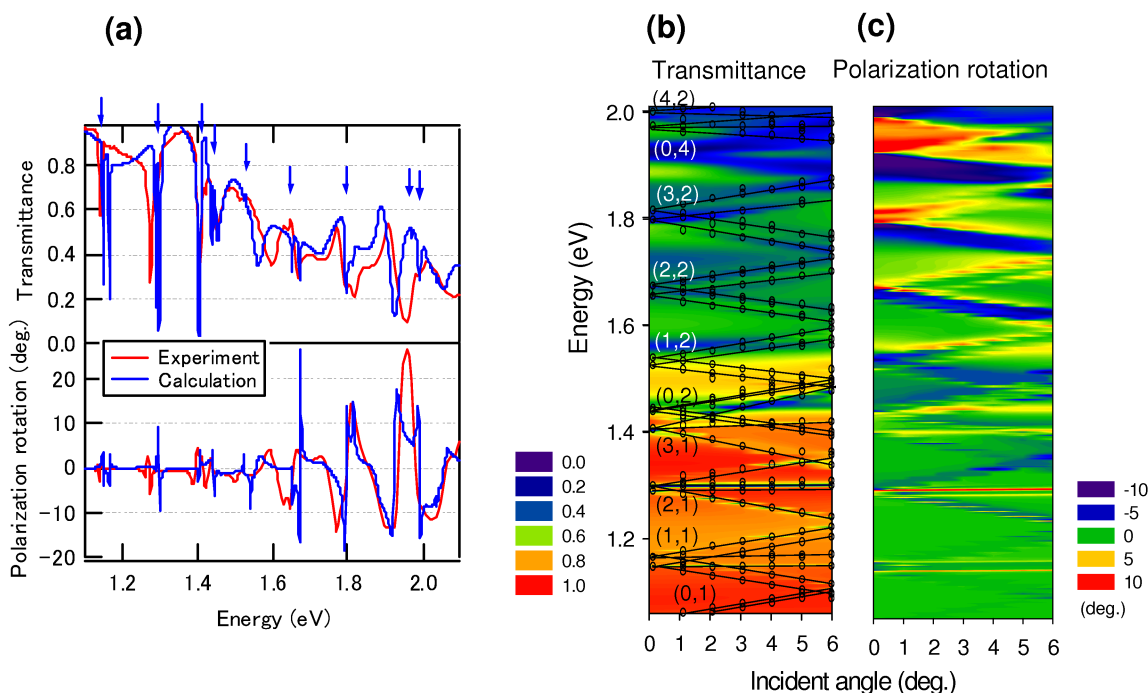


図 6.11: 誘電体キラルフォトニック結晶の透過率および偏光回転角スペクトルの計算結果 (a) 垂直入射スペクトル 青矢印は導波路 TE モードの共鳴ピーク (b) 透過率スペクトルの入射角依存性 黒線は導波路共鳴のピーク位置 (c) 偏光回転スペクトルの入射角依存性

入射スペクトルについての計算結果を図 6.11 に示す。数値計算の結果は、透過率、偏光回転ともに実験結果をよく再現できている。

数値計算においては、導波路共鳴モードと Fabry-Pérot 共鳴モードの線幅の違いが明瞭であり、両者を容易に区別できる。透過率スペクトルから読み取れる導波路モードの共鳴ピーク波長を、図 6.11 中に青色の矢印で示した。計算では、TE モードのわずかに高エネルギー側に存在する TM モードのピークも観測されている。それぞれの入射角における導波路 TE モードのピーク位置を、図 6.11(b) に黒点でプロットした。この振る舞いは、図 6.11(c) の偏光回転角スペクトルのピーク位置に一致しており、前節の実験結果もよく再現できていることがわかる。導波路共鳴における旋光性増大の理由は、次章の円偏光透過

<sup>3</sup>この数値計算は Joensuu 大学の Benfeng Bai 博士、Yuri Svirko 教授の協力によって行われた。

率を用いた実験でより詳しく述べる。

最後に、光の入射によって、キラルフォトニック結晶内部に形成される電場強度の  $z$  方向依存性についての計算結果を示す。導波路共鳴波長におけるユニットセル内の電場強度の平均値をそれぞれの  $z$  の値において、プロットしたものが図 6.12 である。この図において、 $0\text{nm} < z < 830\text{nm}$  の領域が導波路層に、 $830\text{nm} < z < 1200\text{nm}$  の領域がキラル層に相当する。

電場強度は、導波路層内部では振動的であるのに対し、キラル層では  $z$  が增大するにつれて減衰することがわかる。すなわち、キラル層も含めた  $\text{TiO}_2$  層全体で導波路モードを形成するのではなく、導波路層内部のみで導波路モードを形成している。また、導波路モードの電場強度の節と腹の数は、たしかにモード次数に一致する結果である。

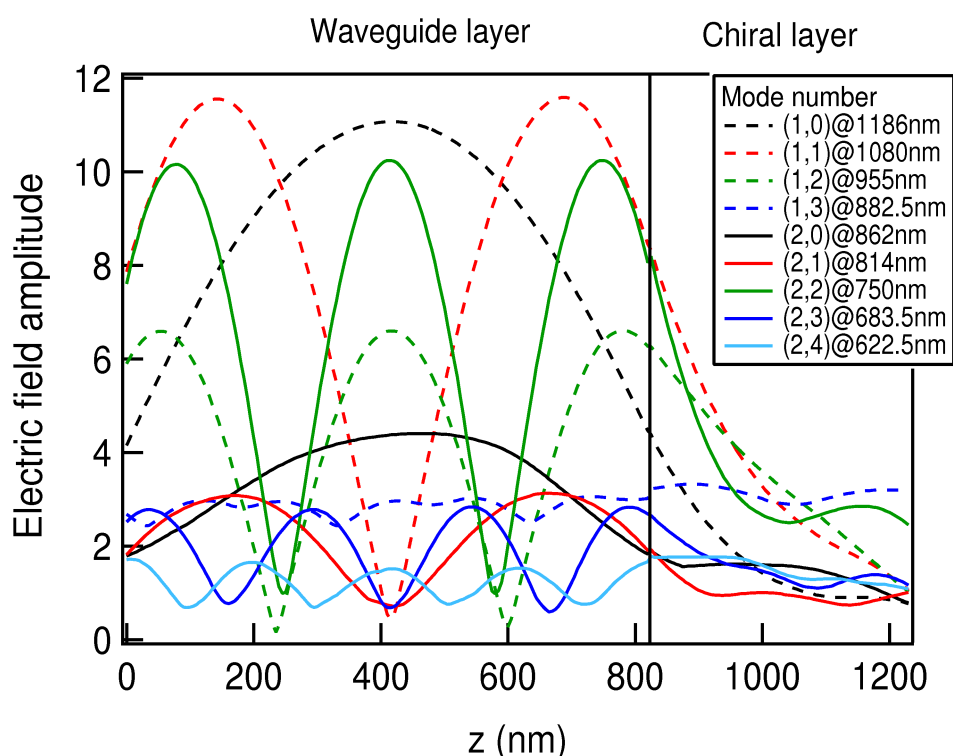


図 6.12: 誘電体キラルフォトニック結晶における  $z$  方向の電場強度分布  
 モード次数の表示は  $(m_x^2 + m_y^2, M)$  を意味する。  
 電場強度は、入射電場強度で規格化されている。また、 $(1, 0)$  モードの電場強度は半分に縮小して示している。

ただし、上記の結果で、 $(1, 3)$  モードのみは、明確な振動電場の形成が観測されていない。図 6.9 の計算結果においても、この波長域では  $M=3$  のモード共鳴は観測されないことから、実験及び計算で観測されたこの共鳴は導波路モードとは異なる可能性が高い。原因の探求は今後の課題であるが、キラル層の局在電場の効果を考える必要があるのではないかと考えられる。

# 第7章 GaAs半導体キラルフォトリック結晶における通信波長帯での巨大旋光性

前章までの結果から、巨大旋光性を有する擬二次元キラルナノ構造の実現のためには、金属のプラズモン共鳴のみならず、導波路共鳴のような光学的増強も有効であることが明らかになった。

次なる課題として、擬二次元キラルナノ構造の巨大旋光性の動的制御が挙げられる。外部からの制御光などによって旋光性の大きさを高速に変調することができれば、デバイスとしての応用範囲はさらに広まってくる。しかしながら、これまで作製した金属や誘電体の擬二次元キラルナノ構造は、外部からの摂動に対して高速かつ大きな変化を示すという目的に関しては適しているとは言えない。

本章では、光デバイスのアクティブ素材として広範囲に用いられている GaAs 系半導体を用いてキラルフォトリック結晶構造を作製し、巨大旋光性の発現を試みる。

## 7.1 試料の設計と構造

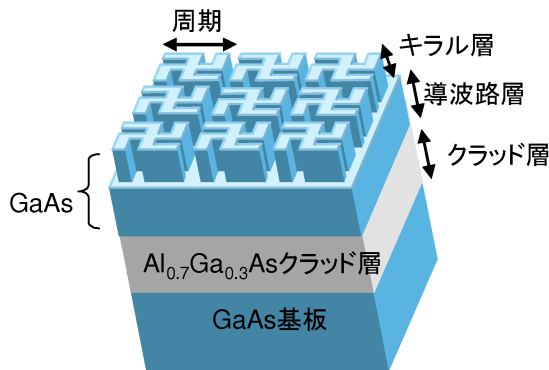


図 7.1: GaAs 半導体キラルフォトリック結晶の模式図

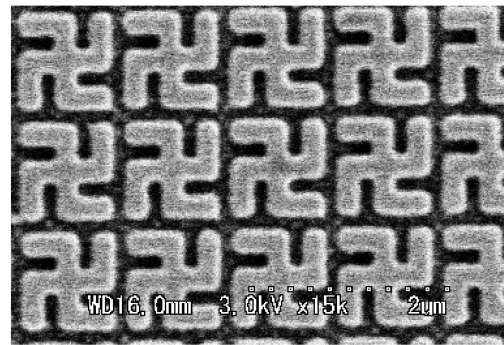


図 7.2: 半導体キラルフォトリック結晶の上面 SEM 像  
試料：周期 1050nm キラル層厚 460nm 左向き

今回作製した半導体キラルフォトリック結晶の模式図を図 7.1 に示す<sup>1</sup>。

巨大旋光性を実現するため、誘電体キラルフォトリック結晶の場合と同様に、キラル層の下に導波路層を有する構造を用いた。導波路による光閉じ込めを実現するためには、基板側に導波路層より屈折率の小さい物質を用いる必要がある。Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As は、GaAs と格子整合しつつ [91]Al 組成の増大に従って屈折率が GaAs より小さくなるという性質を有

<sup>1</sup>試料の作製に際して、東京大学荒川研究室にご協力頂いた。

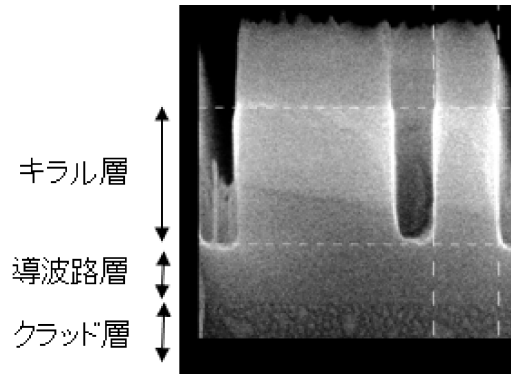


図 7.3: ICP-RIE 後の断面 SEM 像 キラル層の上部は SiO<sub>2</sub> 膜

しているため [92][93]、クラッド層として Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As 層を、基板と GaAs 導波路層の間に導入した。

試料は分子線エピタキシー法によって (100)GaAs 基板上に作製された。まず、Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>As クラッド層 1μm、GaAs 層 700nm を結晶成長し、更にその上に後述する塩素系ドライエッチング用のマスクとなる SiO<sub>2</sub> 膜 150nm をスパッタした。キラルパターンは、電子線描画およびドライエッチングを用いて作製された。レジスト塗付、電子線描画、現像を行ったあと、フッ素系誘導結合プラズマ型反応性イオンエッチング (ICP-RIE) で SiO<sub>2</sub> に転写した。次に塩素系 ICP-RIE を用いて、GaAs にキラルパターンを転写した。この際、所望の深さになるよう、エッチング時間を調整した。最後にフッ酸希釈溶液を用いて SiO<sub>2</sub> を除去した。

ICP-RIE 後の上面 SEM 像を図 7.2 に、断面 SEM 像を図 7.3 に示す。これらより、面内に 4 回対称なキラル構造が作製できていること及び垂直性の良いエッチングが出来ていることがわかる。

試料は、キラル層厚が、エッチングレートからの見積もりで 440nm、460nm、480nm とする三種類を用意した。導波路層厚は (700 - キラル層厚)nm である。さらに、それぞれのエッチング層厚について、周期 1020nm、1050nm、1080nm、1110nm の四種類の試料を用意した。今回作製した半導体キラルフォトニック結晶は、通信波長帯での応用を考え、1.5μm 付近で大きな旋光性が発現するように、シミュレーションを用いて最適な構造パラメータを探索し、上記の値を決定した。

なお、今回の試料は裏面砂面 GaAs 基板を用いて作製したため、キラル構造作製後に裏面に対して鏡面研磨を行った。

## 7.2 垂直入射スペクトル

周期 1050nm、キラル層厚 460nm の試料についての垂直入射スペクトルを図 7.4 に示す。金属擬二次元キラル構造、誘電体キラルフォトニック結晶の場合と同様に、透過率スペクトルはキラリティーに依存せず、偏光回転角スペクトル及び楕円率角スペクトルは、パターンのキラリティーによって反転する旋光性が観測された。また、通信波長帯域に近



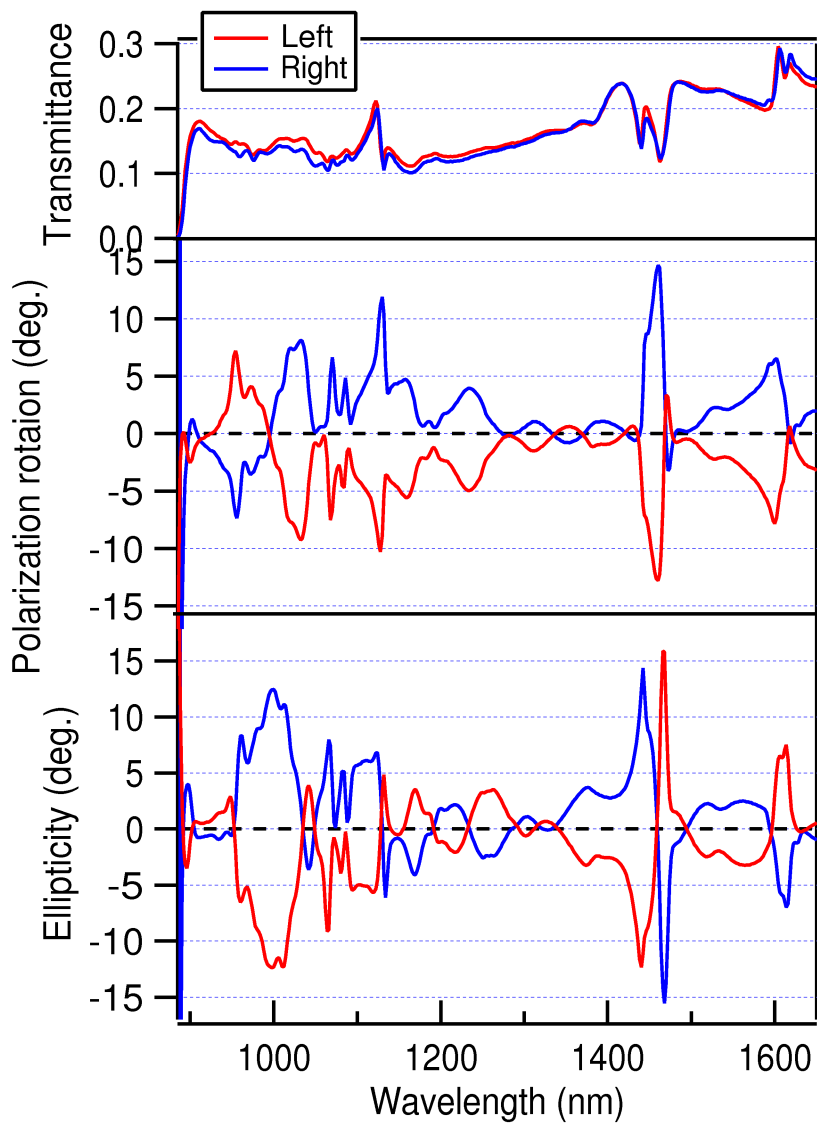


図 7.4: 半導体キラルフォトニック結晶の垂直入射スペクトル (a) 透過率スペクトル (b) 偏光回転角スペクトル (c) 楕円率角スペクトル 試料: 周期 1050nm、キラル層厚 460nm

い1460nmにおいて、最大偏光回転角14.7度を観測した。

透過率スペクトルより、GaAsのバンドギャップエネルギーが1.4eVであるため波長約900nm以下では光は透過しないことがわかる。また、1120nm、1460nm、1600nm付近に透過率のピークおよびディップが観測されており、これらは導波路モードの共鳴波長であると考えられる。そして、これらに対応する波長において大きな偏光変化が観測されている。これらのモード次数の同定については次節で述べる。

偏光回転角スペクトルの試料方位角依存性を図7.5に示す。誘電体キラルフォトニック結晶の場合と同様に、試料方位角を変えても偏光回転スペクトルはほとんど変化していない。さらに、最大の偏光回転角が観測された1460nmにおける、偏光回転角の試料方位角依存性を図7.6に示す。このグラフより、この波長における複屈折の大きさは約1.5度であり、複屈折の10倍程度の大きさの旋光性が発現していることがわかる。

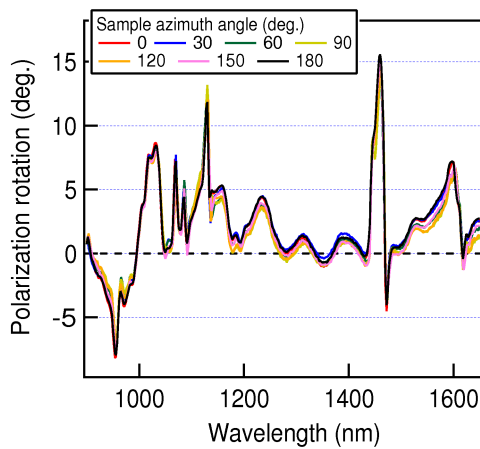


図 7.5: 偏光回転角スペクトルの試料方位角依存性 試料: 周期1460nm, キラル層厚460nm, 右向き

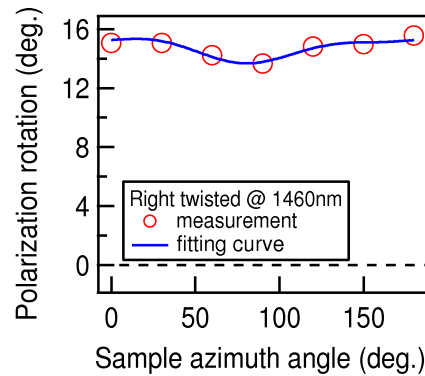


図 7.6: 偏光回転角の試料方位角依存性 試料は図7.5と同じ 入射波長: 1460nm fitting curveは(5.6)式

### 7.3 スペクトルの入射角依存性

周期1020nmキラル層厚460nm左向きパターンのスペクトル入射角依存性を図7.7に示す。透過率スペクトル、偏光回転角スペクトルの両方において、前節で挙げた1120nm、1460nm、1600nm三つの波長におけるピークが、入射角が増すにつれてスプリットしていく様子が明瞭に観測されている。

二次元周期構造を有する導波路共鳴条件の式(3.48)、(6.2)において、 $l = 240\text{nm}$ 、 $n_f = 3.4$ 、 $n_s = 1.0$ 、 $n_g = 3.0$ 、 $d = 1050\text{nm}$ として計算したGaAs半導体キラルフォトニック結晶の導波路モードの分散関係を図7.8に示した。作製した試料は、前章の誘電体キラルフォトニック結晶に比べて導波路層厚が薄いため、観測したエネルギー範囲においては、存在できるモードはモード次数 $M = 0$ のモードのみである。この計算結果との比較により、実験で観測された導波路共鳴モードはそれぞれ、1120nm:  $m_x^2 + m_y^2 = 8$ 、1460nm:  $m_x^2 + m_y^2 = 5$ 、1600nm:  $m_x^2 + m_y^2 = 4$ の指数に対応するモードであることがわかる。

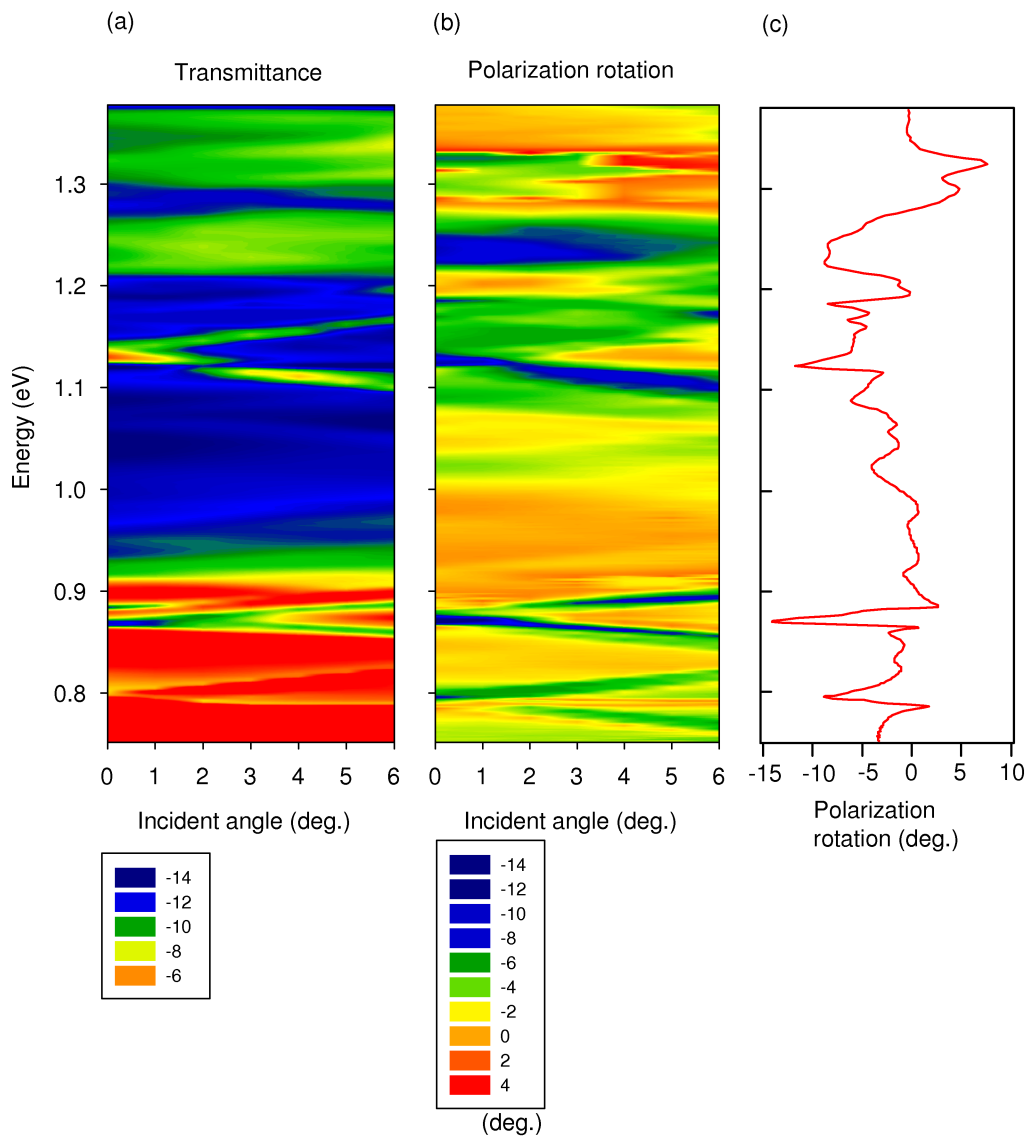


図 7.7: 半導体キラルフォトリック結晶のスペクトル入射角依存性 (a) 透過率スペクトル (b) 偏光回転角スペクトル (c) 垂直入射における偏光回転角スペクトル 縦軸は3つのグラフで共通 試料: 周期 1020nm キラル層厚 460nm 左向きパターン

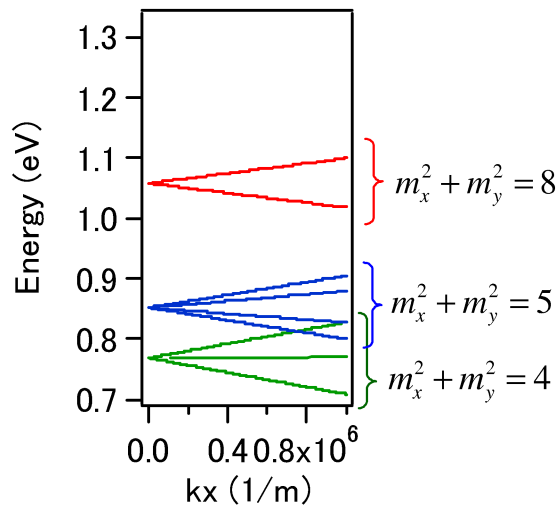


図 7.8: 半導体キラルフォトニック結晶の導波路モードの分散関係  
モード次数  $M$  の値は 0

#### 7.4 スペクトルの周期依存性およびキラル層厚依存性

キラル層厚 460nm 左向きパターンの試料において、周期を 1020nm から 1100nm まで 30nm ずつ変化させた場合の偏光回転角スペクトルを図 7.9 に示す。

金属擬二次元キラルナノ構造の場合に観測された振る舞い (図 5.14) と同様に、周期を大きくしていくに従って偏光回転角スペクトルは、長波長側にシフトすることがわかる。1120nm 付近と 1460nm 付近の導波路共鳴のピークについて、前節で同定した  $(m_x, m_y)$  のモード番号を用いて、(3.37) の式に従って拡張ゾーン形式の波数ベクトルに変換し、 $M = 0$  の導波路モードの分散曲線に重ねてプロットしたものが図 7.10 である。共鳴ピークは導波路モードの分散曲線とよく一致しており、これは、これらのモードが確かに導波路モード共鳴によるものであること、及び前節でのモード次数の同定が正しく行われていることを示している。また、この結果は、構造の周期を調整することによって旋光性の生じる波長が制御可能であるということを示している。

次に、周期 1050nm の左向きパターンの試料において、キラル層厚を 440nm、460nm、480nm と変化させた場合の偏光回転角スペクトルを図 7.11 に示す。この場合は、キラル層厚が増えるに従って、偏光回転角は少しずつ増大し、かつスペクトルの導波路ピークの波長は短波長側に少しずつシフトする。これは、図 7.12 に示した計算結果から予想される振る舞いと一致している。導波路層厚は、分散関係のカットオフ周波数には影響するが、分散関係の形そのものにはあまり影響せず、わずかに共鳴エネルギーが高エネルギー側にシフトするのみである。このことから、キラル層厚と導波路層厚の和が一定である場合、所望の動作波長が導波路のカットオフ周波数以下にならない範囲でなるべくキラル層厚を厚くしたほうが、より大きな旋光性が得られることがわかる。

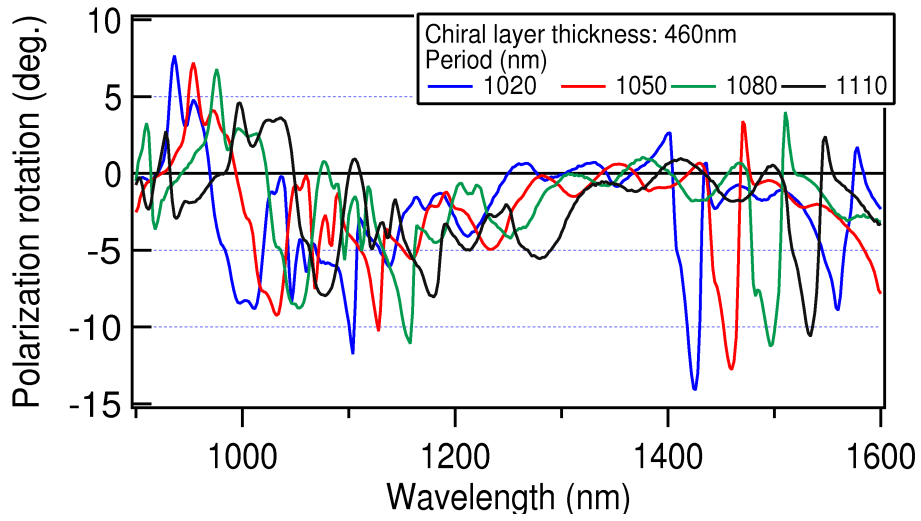


図 7.9: 半導体キラルフォトニック結晶の偏光回転スペクトルの周期依存性  
試料：キラル層厚 460nm 左向きパターン

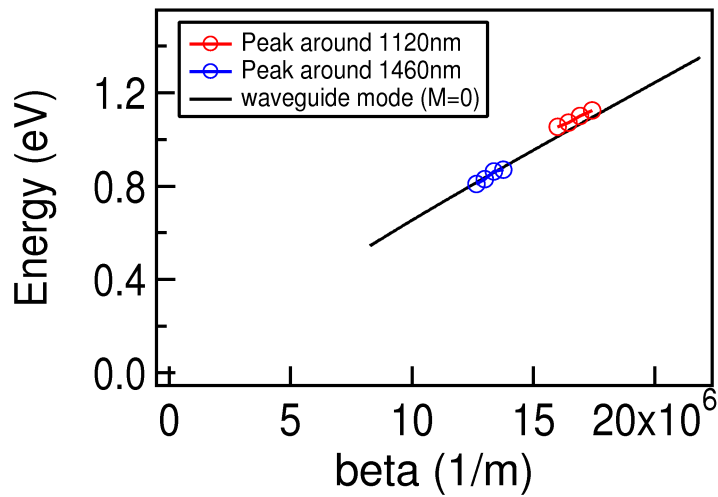


図 7.10: 導波路共鳴ピークと拡張ゾーン形式における導波路モード分散曲線との対応  
赤○は図 7.9 における 1120nm 付近のピークに、青○は 1460nm 付近のピークに対応する

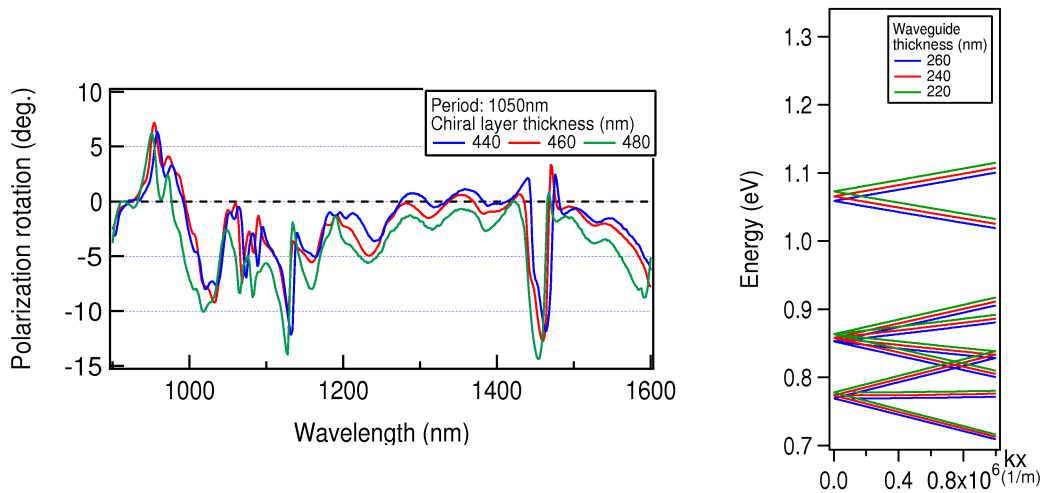


図 7.11: 半導体キラルフォトニック結晶の偏光回転スペクトルのキラル層厚依存性 試料: 周期 1050nm 左向きパターン

図 7.12: 半導体キラルフォトニック結晶の導波路モード分散関係の導波路層厚依存性

## 7.5 円偏光透過率による解析

金属擬二次元キラルナノ構造の場合と異なり、半導体キラルナノフォトニック結晶の場合には偏光変化が大きいため、円偏光透過率においても円二色性が観測可能である。周期 1050nm、キラル層厚 460nm の左右パターンの試料についての左右円偏光を用いた透過率測定結果を図 7.13 に示す。

円偏光の透過率スペクトルは、右円偏光の場合と左円偏光の場合とで大きく異なっており、この差が楕円率角として観測される。また、左向きパターンに対する左(右)円偏光透過率と、右向きパターンに対する右(左)円偏光透過率のスペクトル形状は非常によく一致していることがわかる。

さらに、1460nm 付近の  $m_x^2 + m_y^2 = 5$  モードに注目すると、観測される短波長側の TM モードのピークと長波長側の TE モードのピークに対して、左右円偏光の透過率、すなわち導波路への結合効率が大きく異なっていることがわかる。例えば図 7.13(a) に示した左向きパターンの場合、TM モードに対しては右回り円偏光 (RCP) の方がより強く結合するため透過率が低くなり、TE モードの場合はその逆で左回り円偏光 (LCP) の方がより強く結合する。右向きパターンの場合は、この円偏光に対する透過率特性は逆になる。すなわち、キラル層の存在によって、円偏光の向きによって TE モードと TM モードへのカップリングの効率に大きな差が生じ、その結果として巨大旋光性が観測される。この、TE モードと TM モードへのカップリング効率の差は、図 7.14 に示す円偏光透過率の角度依存性においてより明瞭に観測されている。

なお、キラル物質を用いた導波路において、TE モードと TM モードがそれぞれ RCP-like、LCP-like な固有モードに変化していくことは理論的に示されており [94]、伝播方向は異なるものの、入射円偏光の向きと励起される導波路モードの固有偏光とは何らかの

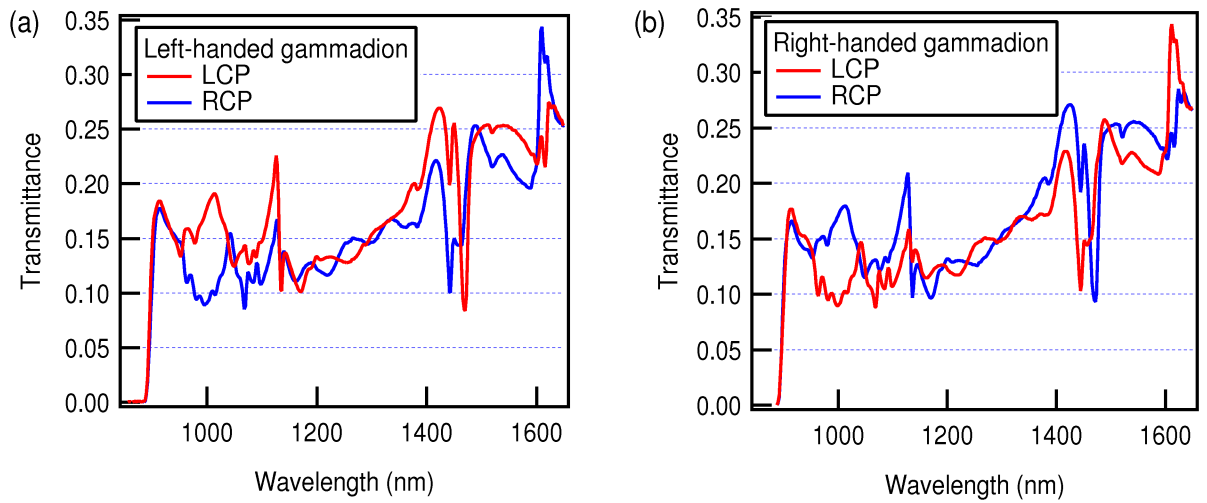


図 7.13: 半導体キラルフォトニック結晶の円偏光透過率スペクトル 試料：周期 1050nm  
キラル層厚 460nm (a) 左向きパターン (b) 右向きパターン

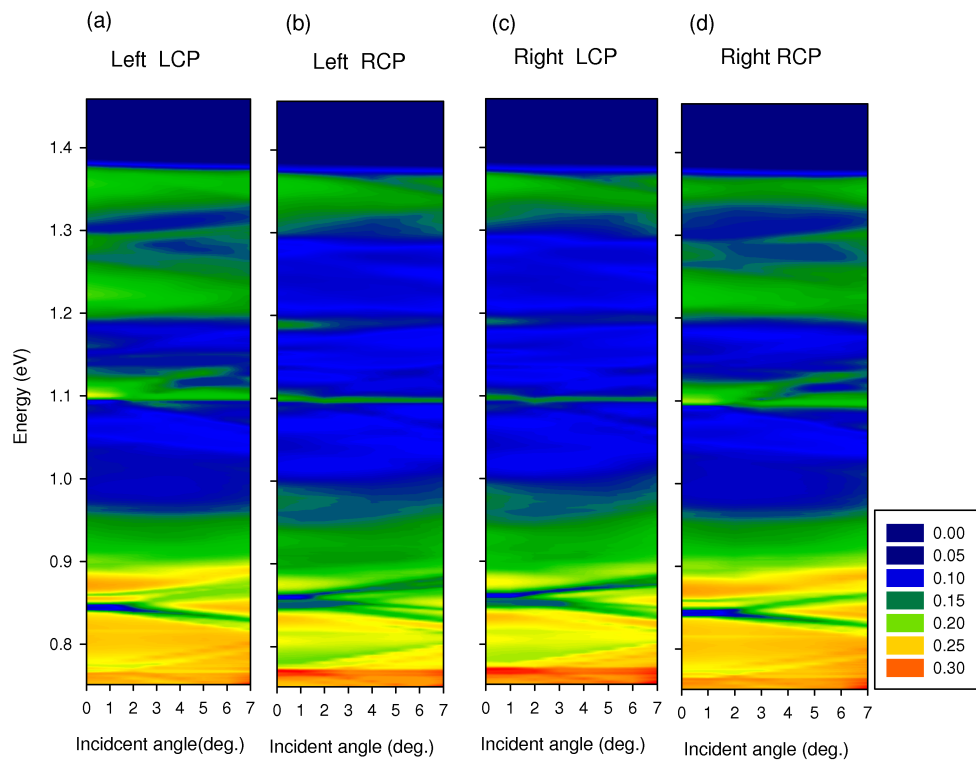


図 7.14: 半導体キラルフォトニック結晶の円偏光透過率スペクトルの入射角依存性  
試料：周期 1050nm キラル層厚 460nm (a) 左向き試料左円偏光 (b) 左向き試料右円偏光  
(c) 右向き試料左円偏光 (d) 右向き試料右円偏光

関連性があると考えられる。

さらに、図 7.13(b) の 1460nm 付近を拡大した図 7.15 より、右円偏光の場合と左円偏光の場合とで、長波長側の TE モードの共鳴ピーク波長が異なっていることがわかる。これは、図 7.14 に示す円偏光透過率の角度依存性においてよりはっきりと確認できる。図 7.16 に示すように、左右円偏光の共鳴波長のずれは、大きな円二色性、巨大旋光性を発現させる要因となり、特に Q 値の高い導波路共鳴を利用しているキラルフォトニック結晶の場合、その効果は顕著である。面内異方性を有するフォトニック結晶において、直線偏光の共鳴波長が偏光の向きに依存して異なる現象は既に報告されているが [95][96]、構造のキラリティーによって円偏光共鳴波長が異なることを示唆する実験結果を得たのは本研究が初めてである。

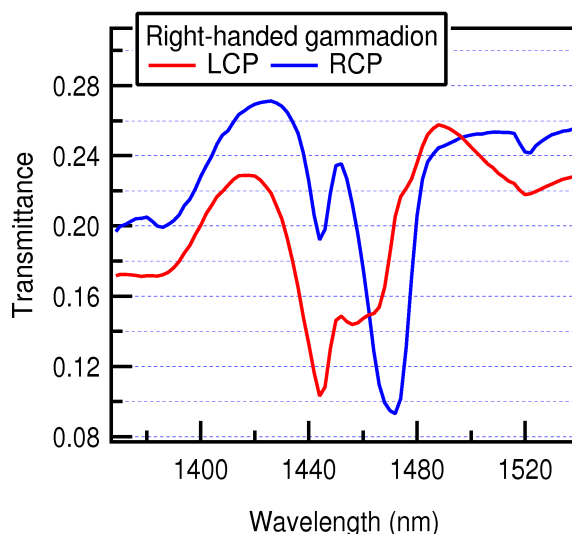


図 7.15: 図 7.8(b) の 1460nm 付近の拡大図

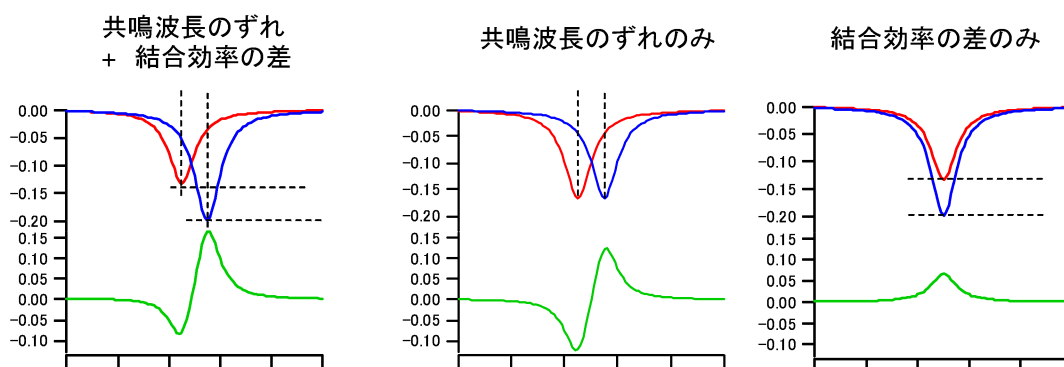


図 7.16: 共鳴波長のずれの効果を表す模式図 緑線は赤線と青線の差を表す



## 第8章 まとめと展望

本章では、本研究で得られた結果のまとめと、今後の課題、展望について述べる。

### 本研究のまとめ

本研究では、金属擬二次元キラルナノ構造における巨大旋光性の発現メカニズムの解明を行うとともに、金属以外の誘電体及び半導体を用いた擬二次元人工キラルナノ構造において巨大旋光性を観測することに初めて成功した。

第5章では、金属擬二次元キラルナノ構造における巨大旋光性の発現メカニズムを、実験および数値計算を用いて明らかにした。金属擬二次元キラルナノ構造の透過スペクトルについて、表面プラズモンの分散関係より予想されるピーク波長と垂直入射スペクトルで観測されるピークが一致することを示し、また、入射角依存性を精密に測定することにより、垂直入射時に観測される巨大旋光性が表面プラズモン共鳴の効果であることを示した。この際、金属擬二次元キラルナノ構造のスペクトルは入射角に非常に敏感であるため、正確に垂直入射配置を決定する手法を確立した。さらに、旋光性発現のために必要な非局所的相互作用エネルギーの大きさは、金属擬二次元キラルナノ構造の金属-空気界面と金属-基板界面の局在電場ベクトルの振れの大きさのユニットセル内の総和 (Field twist parameter) として表されることを見出した。また、Fourier Modal Method を用いた金属界面における局所電場分布の数値計算結果を用いて、構造がキラリティーを持たない場合には、Field twist parameter はゼロになるが、キラリティーを有する場合には有限の値となることを示した。さらに、擬二次元キラルナノ構造に誘起される電磁場分布から、電気磁気多重極モーメントの大きさを計算し、それらからの電磁波放射によって偏光回転を考察するための方法を示した。

第6章では、金属以外の物質を用いた擬二次元人工キラルナノ構造による巨大旋光性の実現を目的として、シリカ基板上的  $\text{TiO}_2$  膜を用いて誘電体キラルフォトリック結晶を作製した。金属擬二次元キラルナノ構造の研究によって非局所的相互作用を増大させるためには局在電場の形成が重要であることが明らかになったため、この試料構造は二次元キラル格子と基板の間に導波路層を有することを特徴とする。ゼロ次透過光のスペクトル測定により、これまで金属擬二次元キラルナノ構造で観測されていた最大偏光回転角 (約 1.5 度) の 10 倍以上に達する最大 26.5 度の偏光回転角が観測された。また、透過スペクトルの入射角依存性と数値計算の結果により、偏光回転スペクトルの各ピークが、導波路共鳴モード及び Fabry-Pérot 共鳴モードに対応することを示し、誘電体キラルフォトリック結晶における巨大旋光性が導波路局在モードの効果であることを明らかにした。

第7章では、第6章で得られた結果をもとに、通信波長帯におけるアクティブ偏光制御

の実現を目指して、GaAsを用いた半導体フォトニック結晶を作製し、 $1.5\mu\text{m}$  付近の通信波長帯において最大 14.7 度に達する偏光回転を観測することに成功した。スペクトルの入射角依存性から、これが導波路共鳴モードによるものであることが確認できた。また、左右円偏光を用いた透過スペクトル測定を行い、円偏光の左右と構造のキラリティーに明確な対応があることを示した。また、導波路モードにおける巨大旋光性は、左右円偏光の導波路モードに対する結合効率の違いと共鳴周波数のずれによってもたらされているものであることを明らかにした。

## 課題と展望

本研究では、これまでに報告されていた金属擬二次元キラルナノ構造の旋光角の 10 倍以上となる大きな偏光回転を実現することができた。この旋光性、円二色性をさらに増大させていくことが出来れば、左右円偏光のどちらか一方のみを通過させる擬二次元円偏光フィルターを実現することが可能になる。これは、半導体レーザーと組み合わせることによって円偏光レーザーの実現にもつながり、新たな偏光制御デバイスとしての展開が期待される。

さらに、擬二次元キラル構造における巨大旋光性は、金属以外の物質に展開可能であることが明らかになった。特に GaAs 半導体キラルフォトニック結晶は、アクティブ偏光制御素子として、今後大きく展開できる可能性を秘めている。予備的な実験として、1426nm の直線偏光透過プローブ光に対して、GaAs のバンドギャップエネルギー以上である 800nm の直線偏光ポンプ光を用いて偏光回転の時間変化を測定したところ、図 8.1 に示すように左右両方のパターンにおいて約 0.3 度の偏光回転角の増大が観測された。これは、非線形偏光回転にも構造のキラリティーが影響することを示唆する結果である。また、半導体の場合、さまざまな量子構造とキラル構造を組み合わせることも可能となってくる。キラル層あるいは導波路層に量子井戸や量子ドットを埋め込んだキラルナノ構造では、高速なアクティブ応答の増大が期待される。

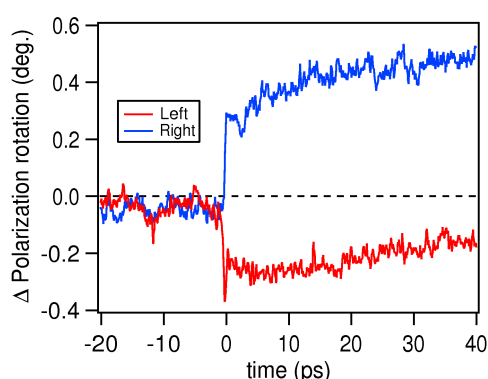


図 8.1: 半導体キラルナノ構造の偏光回転角の光制御

試料：周期 1020nm キラル層厚 440nm、プローブ光 1426nm、ポンプ光 800nm

また、擬二次元キラルナノ構造を用いた偏光制御素子は、構造の大きさによってその動

作波長を任意に変えられるという利点がある。この点については、既に THz 領域における旋光子の実現に成功しており [97]、THz 領域のような良好な電磁波制御素子の少ない波長帯域において人工構造の適用が期待される。

原理解明という点では、本研究においては特に、金属擬二次元人工キラルナノ構造についてその旋光性発現メカニズムの理解を深めることができた。第 5 章の最後で示した方法により、金属擬二次元人工キラル構造に誘起される電場分布の計算結果から、電荷分布を求めた結果を図 8.2 に示す。確かに、金属のエッジ部分に電荷が集中した電荷分布が再現できていることがわかる。このような結果を用いて、電気磁気多重極モーメントからの放射の大きさを見積もることが次の課題である。また、人工周期構造の場合、このような多重極モーメントが周期的に並んでいると考えられることがその特徴の一つであり、その効果も考察していく必要がある。さらに、これらの考え方を、誘電体や半導体のキラルフォトリック結晶にも適用し、その巨大旋光性発現の微視的メカニズムを解明していくことが望まれる。

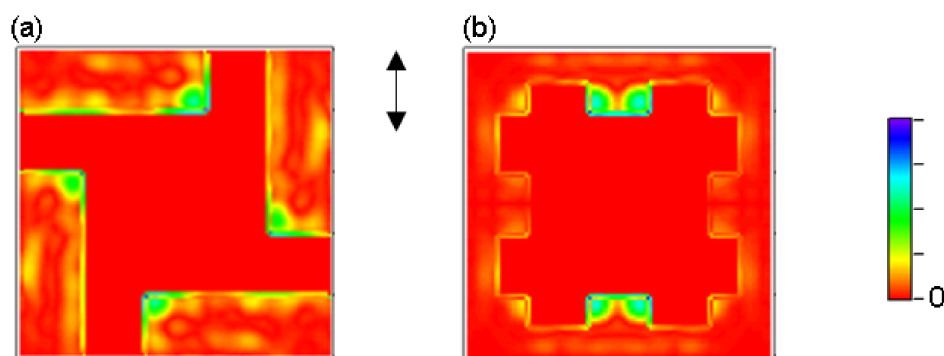


図 8.2: 金属擬二次元周期構造に誘起される電荷分布の計算結果 入射波長 870nm  
(a) キラルパターン (b) アキラルパターン 矢印は入射偏光の向きを表す

擬二次元人工キラルナノ構造は、単に偏光制御への応用にとどまらず、特異な光学応答を示す新しい人工物質の創造へとつながる可能性がある。序論でも述べたように、共鳴を有するキラル物質は負の屈折現象を引き起こすことができる [26]。これまでの金属擬二次元キラル構造は、金属の吸収の影響で共鳴の Q 値が低く旋光能もあまり大きくなかったため、そのような現象は観測されていないが、シャープな導波路共鳴を用いたキラルフォトリック結晶の場合、そのような新奇現象が観測される可能性は高いと考えられる。

今後は、偏光回転のみならず、透磁率も含めた光学定数制御素子として擬二次元キラルナノ構造をより広くとらえなおし、より多彩な機能を備えた構造を探索していくことで、最終的な目標である人工構造を用いた物質の光学定数の自在な設計に到達できることが期待される。

## 付録 A 左手系物質における負の屈折現象

電磁波の電場ベクトル  $\mathbf{E}$ 、磁場ベクトル  $\mathbf{H}$  について、次の形の平面波解を仮定する。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (\text{A.1})$$

これらを Maxwell 方程式に代入すると、

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \mu \omega \mathbf{H} \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\varepsilon \omega \mathbf{E} \quad (\text{A.3})$$

となる。(A.2) を (A.3) に代入すると、

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = -\varepsilon \mu \omega^2 \mathbf{E} \quad (\text{A.4})$$

これと  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$  より、

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \varepsilon \mu \omega^2 \quad (\text{A.5})$$

と書ける。屈折率ベクトルを  $\mathbf{n} = (c/\omega)\mathbf{k}$  とすると、 $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$  であるから、上式より、

$$\left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (\text{A.6})$$

$$\therefore n^2 = \frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0} \quad (\text{A.7})$$

ここで、 $n \equiv |\mathbf{n}|$  とした。これより、(A.1) が伝播解となる、すなわち  $n$  が実数となるための条件は、

$$\varepsilon \mu > 0 \quad (\text{A.8})$$

であるとわかる<sup>1</sup>。 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$ 、 $\mathbf{k}$ 、およびポインティングベクトル  $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$  の向きの関係は、

$$\varepsilon > 0, \mu > 0 \text{ のとき } \mathbf{S} \propto \mathbf{k} \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon < 0, \mu < 0 \text{ のとき } \mathbf{S} \propto -\mathbf{k} \quad (\text{A.13})$$

となることが、(A.1) よりわかる (図 1.2)。また、 $\varepsilon \mu < 0$  の場合は、(A.1) の二式を同時に満たす  $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$ 、 $\mathbf{k}$  は存在しない。

<sup>1</sup>このとき、

$$n = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (\text{A.9})$$

であるが、

$$\varepsilon > 0, \mu > 0 \text{ のとき } n > 0 \quad (\text{A.10})$$

$$\varepsilon < 0, \mu < 0 \text{ のとき } n < 0 \quad (\text{A.11})$$

であることは数学的にも示される。例えば文献 [3] 第 7 章参照。

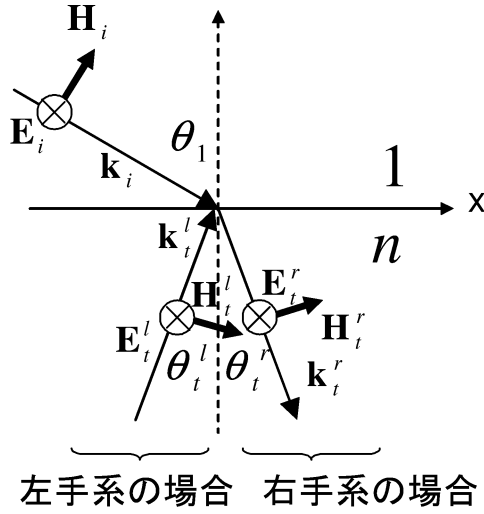


図 A.1: 一般化された屈折現象 上添字の  $r(l)$  は右 (左) 手系物質を、下添字の  $i, t$  はそれぞれ入射光、透過光を表す。

さて、図に示すような屈折率 1 の媒質から屈折率  $n$  の媒質への伝播光の入射を考え、電場、磁場ベクトル  $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{H}$  を次のように書く。

$$\begin{cases} \mathbf{E}_i = \mathbf{E}_{i0} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \\ \mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{i0} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{cases} \mathbf{E}_t = \mathbf{E}_{t0} e^{i(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r} - \omega_t t)} \\ \mathbf{H}_t = \mathbf{H}_{t0} e^{i(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r} - \omega_t t)} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

ここで、 $\mathbf{k}$  は伝播光の波数ベクトルであり、 $\mathbf{k}_i$ 、 $\mathbf{k}_t$  は  $xy$  面内にあるとする。また、添字の  $i$  は入射光を、 $t$  は透過光を表す。このとき、境界条件は、

$$\mathbf{E}_i^{\parallel} = \mathbf{E}_t^{\parallel} \quad (\text{A.16})$$

$$\mu_i \mathbf{H}_i^{\perp} = \mu_t \mathbf{H}_t^{\perp} \quad (\text{A.17})$$

と書ける。ここで、添字の  $\parallel$  はベクトルの  $x$  軸方向成分、 $\perp$  は  $y$  軸方向成分を表す。

$x$  軸方向、 $y$  軸方向の単位ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{x}$ 、 $\mathbf{y}$  とすると、(A.16) より、

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_{i0} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}(y=0) - \omega_i t)} = \mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_{t0} e^{i(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}(y=0) - \omega_t t)} \quad (\text{A.18})$$

であり、両辺の位相部分を比較すると、

$$\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}(y=0) = \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}(y=0) \quad (\text{A.19})$$

$$\therefore k_{ix} = k_{tx} \quad (\text{A.20})$$

であることがわかる。このとき、(A.5) より、

$$k_{xt}^2 + k_{yt}^2 = \varepsilon_t \mu_t \omega^2 \quad (\text{A.21})$$

$$\therefore k_{yt} = \pm \sqrt{\varepsilon_t \mu_t \omega^2 - k_{xt}^2} \quad (\text{A.22})$$

となり、(A.20) で決まる  $k_{xt}$  に対して  $k_{yt}$  は二つの値をとり得る。

$\mu_t > 0$  (右手系物質) の場合、(A.17) より、

$$\mathbf{H}_i^\perp \propto \mathbf{H}_t^\perp \quad (\text{A.23})$$

であり、(A.16) より  $\mathbf{E}_i^\parallel = \mathbf{E}_t^\parallel$  であるから、図において  $\mathbf{k}_t^r$  は下向き、すなわち

$$k_{yt}^r < 0 \quad (\text{A.24})$$

となる。

$\mu_t < 0$  (左手系物質) の場合、(A.17) より、

$$\mathbf{H}_i^\perp \propto -\mathbf{H}_t^\perp \quad (\text{A.25})$$

であり、(A.16) より  $\mathbf{E}_i^\parallel = \mathbf{E}_t^\parallel$  であるから、図において  $\mathbf{k}_t^l$  は上向き、すなわち

$$k_{yt}^l > 0 \quad (\text{A.26})$$

となる。左手系物質においては  $\mathbf{S} \propto -\mathbf{k}$  であるから、この場合もエネルギー保存則は満たされている。

ここで、(A.20) より

$$k_{ix}^{r,l} = k_{ix}^{r,l} \quad (\text{A.27})$$

であるから、これと (A.24)、(A.26) より、媒質 2 における屈折角は、 $y$  軸に対して左回りを  $\theta$  の正の向きとすると、

$$|\theta_t^r| = |\theta_t^l| \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{cases} \theta_t^r > 0 \\ \theta_t^l < 0 \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

となる。

なお、スネルの法則により、

$$\sin \theta_i = n_t^{r,l} \sin \theta_t^{r,l} \quad (\text{A.30})$$

であり、 $\sin \theta_i > 0$ 、 $\sin \theta_t^l < 0$  であるから、

$$n_t^l < 0 \quad (\text{A.31})$$

となる。

## 付録B ベクトルポテンシャルの展開

$$A_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}(B_\beta)_0 r_\gamma + \frac{1}{3}\epsilon_{\alpha\gamma\delta} r_\beta (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\delta + \cdots \quad (\text{B.1})$$

について、 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$  を用いて  $\mathbf{B}$  を計算する。(B.1) の第一項については、

$$\frac{1}{2}\nabla \times ((\mathbf{B})_0 \times \mathbf{r}) = \frac{1}{2}\{(\mathbf{B})_0(\nabla \cdot \mathbf{r}) - \mathbf{r}(\nabla \cdot (\mathbf{B})_0) + (\mathbf{r} \cdot \nabla)(\mathbf{B})_0 - ((\mathbf{B})_0 \cdot \nabla)\mathbf{r}\} \quad (\text{B.2})$$

$(\mathbf{B})_0$  は定ベクトルであるため、上式右辺の第二項、第三項はゼロ。ゆえに、

$$\nabla \times \frac{1}{2}\epsilon_{\alpha\beta\gamma}(B_\beta)_0 r_\gamma = \frac{1}{2}\{3(\mathbf{B})_0 - (\mathbf{B})_0\} = (\mathbf{B})_0 \quad (\text{B.3})$$

(B.1) の第二項については、 $(\nabla_\beta B_\gamma)_0$  も定ベクトルであることを考えて、

$$\frac{1}{3}\epsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial r_j} \epsilon_{k\gamma\delta} r_\beta (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\delta = \frac{1}{3}\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\gamma\delta} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 \left( r_\beta \frac{\partial}{\partial r_j} r_\delta + r_\delta \frac{\partial}{\partial r_j} r_\beta \right) \quad (\text{B.4})$$

$$= \frac{1}{3}\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\gamma\delta} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 (r_\beta \delta_{j\delta} + r_\delta \delta_{j\beta}) \quad (\text{B.5})$$

ここで、恒等式

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \epsilon_{\delta\beta\gamma} = \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\beta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\delta} = 3\delta_{\alpha\delta} - \delta_{\alpha\delta} = 2\delta_{\alpha\delta} \quad (\text{B.6})$$

を用いると、(B.5) の右辺第一項は、

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\gamma\delta} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\beta \delta_{j\delta} = \epsilon_{ijk} \epsilon_{k\gamma j} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\beta \quad (\text{B.7})$$

$$= \epsilon_{ijk} \epsilon_{\gamma j k} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\beta \quad (\text{B.8})$$

$$= 2\delta_{i\gamma} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\beta \quad (\text{B.9})$$

$$= 2r_\beta (\nabla_\beta B_i)_0 \quad (\text{B.10})$$

また、(B.5) の右辺第二項は、

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{k\gamma\delta} (\nabla_\beta B_\gamma)_0 r_\delta \delta_{j\beta} = \epsilon_{ijk} \epsilon_{\gamma\delta k} (\nabla_j B_\gamma)_0 r_\delta \quad (\text{B.11})$$

$$= (\delta_{i\gamma} \delta_{j\delta} - \delta_{i\delta} \delta_{j\gamma}) r_\delta (\nabla_j B_\gamma)_0 \quad (\text{B.12})$$

$$= \delta_{i\gamma} r_j (\nabla_j B_\gamma)_0 - \delta_{i\delta} r_\delta (\nabla_j B_j)_0 \quad (\text{B.13})$$

$$= r_j (\nabla_j B_i)_0 \quad (\text{B.14})$$

最後の式変形では、 $\nabla_j B_i = \nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  を用いた。

(B.10),(B.14) を (B.5) に代入すると、

$$\frac{1}{3}\epsilon_{ijk}\frac{\partial}{\partial r_j}\epsilon_{k\gamma\delta}r_\beta(\nabla_\beta B_\gamma)_0r_\delta = \frac{1}{3}\{2r_\beta(\nabla_\beta B_i)_0 + r_\beta(\nabla_\beta B_i)_0\} \quad (\text{B.15})$$

$$= r_\beta(\nabla_\beta B_i)_0 \quad (\text{B.16})$$

よって、(B.3),(B.16) より、(B.1) から求められる  $\mathbf{B}$  は、

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = (\mathbf{B})_0 + r_\beta(\nabla_\beta B_i)_0 + \dots \quad (\text{B.17})$$

となる。



## 付録C 電気四重極子分極を考慮した $D$ の表式の導出

図 C.1 に示すように、微小領域  $\Delta V$  に存在する、座標  $\mathbf{r}_i$  にある電荷  $q_i$  によって、座標  $\mathbf{R}$  の位置につくられる静電ポテンシャル  $\Phi(\mathbf{R})$  は、

$$\Phi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{C.1})$$

と書ける。

微小領域  $\Delta V$  の中心座標を  $\mathbf{r}'$  とし、 $\mathbf{R} - \mathbf{r}' \gg \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  と仮定して、この静電ポテンシャル関数の  $1/|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$  を  $\mathbf{r}'$  のまわりで Taylor 展開すると<sup>12</sup>、

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} &= \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + (\Delta\mathbf{r} \cdot \nabla_r) \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \frac{(\Delta\mathbf{r} \cdot \nabla_r)^2}{2} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \dots \\ &= \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \Delta r_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \frac{\Delta r_\alpha \Delta r_\beta}{2} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

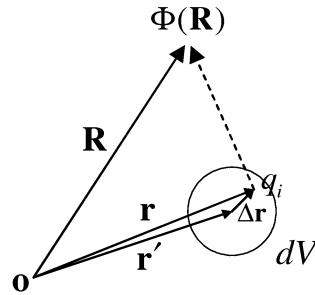


図 C.1: 点電荷  $q_i$  によるスカラーポテンシャル

<sup>1</sup>多変数関数の Taylor 展開は、

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}_0) + \sum_i \frac{\partial f(\mathbf{x}_0)}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}_0)}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j + \dots$$

ここで、 $\Delta x_i = x_i - x_{i0}$ 、 $\mathbf{x}_{i0}$  は展開中心の座標。ベクトルを用いて一般化された表式は、

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\Delta\mathbf{x} \cdot \nabla)^n f(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0}$$

となる。 $f(\mathbf{x})$  を  $\mathbf{x}$  について微分してから  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0$  を代入することに注意。

<sup>2</sup> $\nabla'$  のプライムは  $\mathbf{r}'$  に対する演算であることを意味する。

ここで、 $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ とおいた。これを (C.1) に代入すると、

$$\Phi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \Delta r_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \frac{\Delta r_\alpha \Delta r_\beta}{2} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \dots \right\} \quad (\text{C.3})$$

となる。

ここで、真電荷  $\rho$ 、電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$ 、電気四重極子モーメント  $\Theta_{\alpha\beta}$  を次のように定義する。

$$\rho \equiv \sum_i q_i \quad (\text{C.4})$$

$$p_\alpha \equiv \sum_i q_i \Delta r_\alpha \quad (\text{C.5})$$

$$\Theta_{\alpha\beta} \equiv \sum_i \frac{q_i \Delta r_\alpha \Delta r_\beta}{2} \quad (\text{C.6})$$

これらを用いると、(C.3) は、微分係数は定数であることに注意して、以下のように書くことができる。

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{\rho}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + p_\alpha \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \Theta_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{\partial}{\partial r_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} + \dots \right\} \quad (\text{C.7})$$

電磁場中での多数の分子によって誘起される分極の双極子成分  $\mathbf{P}(\mathbf{R})$  および四重極子成分  $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{R})$  は、

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}') = N \langle \mathbf{p} \rangle \quad (\text{C.8})$$

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}') = N \langle \Theta_{\alpha\beta} \rangle \quad (\text{C.9})$$

と表せる。ここで、 $\langle \mathbf{p} \rangle$ 、 $\langle \Theta_{\alpha\beta} \rangle$  は微小体積  $dV$  での電気双極子モーメントおよび電気四重極子モーメントの平均値を表し、 $N$  は単位体積あたりの分子の平均の個数である。(C.7) で求めた静電ポテンシャルは微小体積  $dV$  に存在する電荷によるものであったため、(C.7) は以下のように書き換えてよい。

$$\Delta\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ \frac{\rho}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} + P_\alpha \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) + Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) + \dots \right\} \Delta V \quad (\text{C.10})$$

ここで、 $\Delta V$  を  $d\mathbf{r}'$  とみなして全空間で積分することによって、考えている系の静電ポテンシャルを求めることができる。

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\rho}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} + P_\alpha \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) + Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) + \dots \right\} \quad (\text{C.11})$$

ここで、

$$\frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{P_\alpha}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) = \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} P_\alpha + P_\alpha \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (\text{C.12})$$

上式の両辺を全空間で積分すると、左辺はガウスの定理<sup>3</sup>により表面積分に直せるが、 $\mathbf{P}$ は有限領域内においてのみゼロではないので、左辺はゼロになる。すなわち、

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}' \left\{ P_\alpha \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} &= - \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} P_\alpha \right\} \\ &= \int d\mathbf{r}' \frac{-\text{div}' \mathbf{P}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

ここで、 $\text{div}'$ は $\mathbf{r}'$ に関する微分である。また、

$$\frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{Q_{\alpha\beta}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) = \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} Q_{\alpha\beta} + Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (\text{C.14})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial r'_\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} Q_{\alpha\beta} \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} Q_{\alpha\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) + Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

ここで、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \cdot Q_{\alpha\beta} \right\} &= \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial r'_\beta} Q_{\alpha\beta} \\ &\quad + Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

上式の両辺を全空間で積分すると、(C.12)の場合と同様に左辺はゼロになる。よって、

$$\int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial r'_\beta} Q_{\alpha\beta} \right\} = - \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (\text{C.17})$$

$$= - \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (\text{C.18})$$

同様にして、

$$\int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} Q_{\alpha\beta} \right\} = - \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (\text{C.19})$$

<sup>3</sup>ある関数の  $\text{div}$  の空間積分は、表面積分で表すことができる。

$$\int_V \text{div} \mathbf{f} dV = \int_S \mathbf{f} \cdot \mathbf{n} dS$$

$\mathbf{n}$ は積分を行う閉曲面の法線ベクトル。

(C.18)、(C.19) をふまえて、(C.15) の両辺を全空間で積分すると、(C.12) の場合と同様に左辺はゼロになるため、

$$0 = - \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} + \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right\} \\ - \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} + \int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} \quad (\text{C.20})$$

すなわち、

$$\int d\mathbf{r}' \left\{ Q_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} \left( \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \right) \right\} = \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right\} \quad (\text{C.21})$$

$$= \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \text{div}' \left( \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right) \right\} \quad (\text{C.22})$$

(C.12)、(C.22) を (C.11) に代入すると、

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\rho}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} + \frac{-\text{div}' \mathbf{P}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \text{div}' \left( \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right) + \dots \right\} \\ = \frac{1}{4\pi\epsilon} \int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}'|} \left\{ \rho - \text{div}' \left( \mathbf{P} - \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right) + \dots \right\} \quad (\text{C.23})$$

これは、実効的な電荷分布が  $\rho - \text{div}' \left( \mathbf{P} - \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right)$  と表されることを意味している。このとき、Maxwell 方程式は、

$$\text{div} \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \left\{ \rho - \text{div}' \left( \mathbf{P} - \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right) \right\} \quad (\text{C.24})$$

右辺の一部を左辺に移項すると、

$$\text{div} \left( \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} - \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} Q_{\alpha\beta} \right) = \rho \quad (\text{C.25})$$

ゆえに、

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} - \nabla_{\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (\text{C.26})$$

となる。

## 付録D 円偏光変調分光法における検出信号の各変調周波数成分と偏光回転角との関係式の導出

試料に対して直線偏光が入射した場合、透過後の偏光回転角を  $\theta$ 、楕円率角を  $\eta$  とする。また、光検出器からの検出される光信号強度の DC 成分を  $I_0^o$ 、 $p$  成分を  $I_p^o$ 、 $2p$  成分を  $I_{2p}^o$  とする。また、 $x$  軸方向、 $y$  軸方向のそれぞれの単位ベクトルを  $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$  とする。

偏光子が  $x$  軸と  $\alpha$  の角度をなす場合、偏光子 P を通過後の電場ベクトル  $\mathbf{E}_1$  は、

$$\mathbf{E}_1 = E_0(\mathbf{i} \cos \alpha + \mathbf{j} \sin \alpha) \quad (\text{D.1})$$

となり、PEM による位相遅延を  $\delta$  とすると、PEM を通過後の電場ベクトル  $\mathbf{E}_2$  は、

$$\mathbf{E}_2 = E_0(\mathbf{i} \cos \alpha + \mathbf{j} e^{i\delta} \sin \alpha) \quad (\text{D.2})$$

となる。ここで、左右円偏光の単位ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{l}$ 、 $\mathbf{r}$  と書くと、

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} + i\mathbf{j}) \quad (\text{D.3})$$

$$\mathbf{l} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} - i\mathbf{j}) \quad (\text{D.4})$$

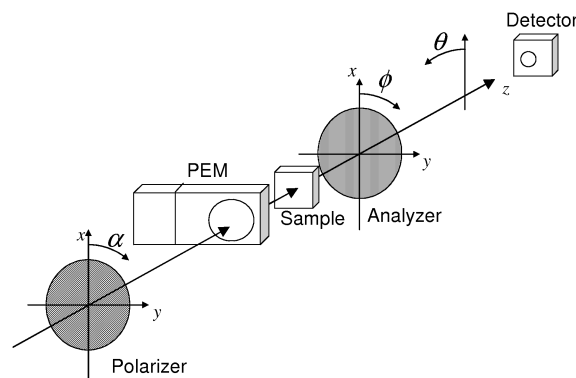


図 D.1: PEM を用いた円偏光変調法の素子配置 (図 4.1 を再掲)

であるから、これらを用いて  $\mathbf{E}_2$  を書き直すと、

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_2 &= E_0 \left\{ \cos \alpha \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - ie^{i\delta} \sin \alpha \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \right\} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \left\{ (\cos \alpha - ie^{i\delta} \sin \alpha) \mathbf{r} + (\cos \alpha + ie^{i\delta} \sin \alpha) \mathbf{l} \right\}\end{aligned}\quad (\text{D.5})$$

右円偏光および左円偏光に対するフレネル係数をそれぞれ  $t_r$ 、 $t_l$  とすると、

$$t_r = |t_r| e^{i\theta_r} \quad (\text{D.6})$$

$$t_l = |t_l| e^{i\theta_l} \quad (\text{D.7})$$

このとき、サンプルの透過光の電場ベクトル  $\mathbf{E}_3$  は、

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_3 &= \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \left\{ t_r (\cos \alpha - ie^{i\delta} \sin \alpha) \mathbf{r} + t_l (\cos \alpha + ie^{i\delta} \sin \alpha) \mathbf{l} \right\} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \left\{ t_r (\cos \alpha - ie^{i\delta} \sin \alpha) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) + t_l (\cos \alpha + ie^{i\delta} \sin \alpha) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{i} - \mathbf{j}) \right\} \\ &= \frac{E_0}{2} \left[ \left\{ (t_r + t_l) \cos \alpha - i(t_r - t_l) e^{i\delta} \sin \alpha \right\} \mathbf{i} + i \left\{ (t_r - t_l) \cos \alpha - i(t_r + t_l) e^{i\delta} \sin \alpha \right\} \mathbf{j} \right]\end{aligned}\quad (\text{D.8})$$

$x$  軸からの角度が  $\phi$  である検光子からの透過光の振幅  $E_4$  は、 $\mathbf{E}_3$  に対する  $x$  軸から  $\phi$  の角度方向への射影を考えればよいから、

$$\begin{aligned}E_4 &= \mathbf{E}_3 \cdot \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} \\ &= \frac{E_0}{2} \begin{pmatrix} (t_r + t_l) \cos \alpha - i(t_r - t_l) e^{i\delta} \sin \alpha \\ i \{ (t_r - t_l) \cos \alpha - i(t_r + t_l) e^{i\delta} \sin \alpha \} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix} \\ &= \frac{E_0}{2} \{ t_r (\cos \phi \cos \alpha - i \cos \phi e^{i\delta} \sin \alpha + i \sin \phi \cos \alpha + \sin \phi e^{i\delta} \sin \alpha) \\ &\quad + t_l (\cos \phi \cos \alpha + i \cos \phi e^{i\delta} \sin \alpha - i \sin \phi \cos \alpha + \sin \phi e^{i\delta} \sin \alpha) \} \\ &= \frac{E_0}{2} [ t_r \{ (\cos \phi + i \sin \phi) \cos \alpha - i(\cos \phi + i \sin \phi) e^{i\delta} \} \sin \alpha \\ &\quad + t_l \{ (\cos \phi - i \sin \phi) \cos \alpha + i(\cos \phi - i \sin \phi) e^{i\delta} \} \sin \alpha ] \\ &= \frac{E_0}{2} \{ t_r (\cos \alpha - ie^{i\delta} \sin \alpha) e^{i\phi} + t_l (\cos \alpha + ie^{i\delta} \sin \alpha) e^{-i\phi} \}\end{aligned}\quad (\text{D.9})$$

検光子透過後の光の強度を  $I$  とすると、 $\Delta\theta = \theta_r - \theta_l$  とおけば、

$$\begin{aligned}
I \propto |E_4|^2 &= E_4^* \cdot E_4 \\
&= \frac{E_0^2}{4} \{t_r^* (\cos \alpha + ie^{-i\delta} \sin \alpha) e^{-i\phi} + t_l^* (\cos \alpha - ie^{-i\delta} \sin \alpha) e^{i\phi}\} \\
&\quad \times \{t_r (\cos \alpha - ie^{i\delta} \sin \alpha) e^{i\phi} + t_l (\cos \alpha + ie^{i\delta} \sin \alpha) e^{-i\phi}\} \\
&= \frac{E_0^2}{4} \{ |t_r|^2 (1 + \sin 2\alpha \sin \delta) + |t_l|^2 (1 - \sin 2\alpha \sin \delta) \\
&\quad + |t_r||t_l| e^{-i(\Delta\theta+2\phi)} (\cos 2\alpha + i \sin 2\alpha \cos \delta) \\
&\quad + |t_r||t_l| e^{i(\Delta\theta+2\phi)} (\cos 2\alpha - i \sin 2\alpha \cos \delta) \} \\
&= \frac{E_0^2}{4} [ |t_r|^2 + |t_l|^2 + (|t_r|^2 - |t_l|^2) \sin 2\alpha \sin \delta \\
&\quad + 2|t_r||t_l| \{ \cos 2\alpha \cos(\Delta\theta + 2\phi) + \sin 2\alpha \sin(\Delta\theta + 2\phi) \cos \delta \} ] \\
&= \frac{E_0^2}{2} \left[ \frac{1}{2} (|t_r|^2 + |t_l|^2) + \frac{|t_r|^2 - |t_l|^2}{2} \sin 2\alpha \sin \delta \right. \\
&\quad \left. + |t_r||t_l| \{ \cos 2\alpha \cos(\Delta\theta + 2\phi) + \sin 2\alpha \sin(\Delta\theta + 2\phi) \cos \delta \} \right] \tag{D.10}
\end{aligned}$$

ここで、

$$T \equiv \frac{1}{2} (|t_r|^2 + |t_l|^2) \tag{D.11}$$

$$\Delta T \equiv |t_r|^2 - |t_l|^2 \tag{D.12}$$

とおき、 $\Delta T \ll T$  であるとする。このとき、

$$\begin{aligned}
|t_r|^2 |t_l|^2 &= \frac{1}{2} (|t_r|^2 + |t_l|^2) \frac{1}{2} (|t_r|^2 - |t_l|^2)^2 \\
&= T^2 - \frac{1}{2} \Delta T^2 \\
&= (T + \frac{1}{2} \Delta T) (T - \frac{1}{2} \Delta T) \\
&\approx T^2
\end{aligned}$$

$$\therefore |t_r||t_l| \approx T \tag{D.13}$$

(D.11)、(D.12)、(D.13) を (D.10) に代入すると、

$$\begin{aligned}
I \propto |E_4|^2 &= \frac{E_0^2}{2} \left[ T + \frac{\Delta T}{2} \sin 2\alpha \sin \delta \right. \\
&\quad \left. + T \{ \cos 2\alpha \cos(\Delta\theta + 2\phi) + \sin 2\alpha \sin(\Delta\theta + 2\phi) \cos \delta \} \right] \tag{D.14}
\end{aligned}$$

$\theta$ 、 $\eta$  と  $\Delta\theta$ 、 $\Delta T$ 、 $T$  との関係式は、(2.9)、(2.10) より、

$$\theta = -\frac{\Delta\theta}{2} \tag{D.15}$$

$$\eta = \frac{|t_r| - |t_l|}{|t_r| + |t_l|} = \frac{|t_r|^2 - |t_l|^2}{|t_r|^2 + |t_l|^2 + 2|t_r||t_l|} = \frac{\Delta T}{2T + 2T} = \frac{1}{4} \frac{\Delta R}{R} \tag{D.16}$$

であるから、これを用いて (D.14) を書き直すと、

$$I \propto \frac{E_0^2 T}{2} \{1 + 2\eta \sin 2\alpha \sin \delta + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) \cos \delta\} \quad (\text{D.17})$$

ここで、PEM の遅延量の時間依存性をあらわに書くと  $\delta = \delta_0 \sin pt$  であることを考え、さらにベッセル関数による展開式

$$\begin{aligned} \sin(x \sin \beta) &= 2J_1(x) \sin \beta + \dots \\ \cos(x \sin \beta) &= J_0(x) + 2J_2(x) \cos 2\beta + \dots \end{aligned}$$

を用いると、光検出器に入力する光信号強度  $I_D$  は、 $C$  をある比例定数とすれば、

$$I_D = CT \{1 + 2\eta \sin 2\alpha \sin(\delta_0 \sin pt) + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) \cos(\delta_0 \sin pt)\} \quad (\text{D.18})$$

$$\begin{aligned} &= CT \{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)\} \\ &\quad + 4I_0 R \eta \sin 2\alpha J_1(\delta_0) \sin pt + 2I_0 R \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_2(\delta_0) \cos 2pt + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

よって、 $I_D$  の直流成分、 $p$  成分、 $2p$  成分をそれぞれ  $I_0$ 、 $I_p$ 、 $I_{2p}$  とすると、

$$I_0 = CT \{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)\} \quad (\text{D.20})$$

$$I_p = 4CT\eta \sin 2\alpha J_1(\delta_0) \quad (\text{D.21})$$

$$I_{2p} = 2CT \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_2(\delta_0) \quad (\text{D.22})$$

さらに、光検出器からの  $I_0$ 、 $I_p$ 、 $I_{2p}$  に対応する出力信号を  $I_0^o$ 、 $I_p^o$ 、 $I_{2p}^o$  とし、受光系の各周波数成分に対するゲインの大きさを  $q_0$ 、 $q_p$ 、 $q_{2p}$  とすると、

$$I_0^o = q_0 CT \{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)\} \quad (\text{D.23})$$

$$I_p^o = 4q_p CT \eta \sin 2\alpha J_1(\delta_0) \quad (\text{D.24})$$

$$I_{2p}^o = 2q_{2p} CT \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_2(\delta_0) \quad (\text{D.25})$$

となる。よって、 $A = q_p/q_0$ 、 $B = q_{2p}/q_0$  とおくと、

$$\frac{I_p^o}{I_0^o} = A \frac{4\eta \sin 2\alpha J_1(\delta_0)}{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)} \quad (\text{D.26})$$

$$\frac{I_{2p}^o}{I_0^o} = B \frac{2 \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_2(\delta_0)}{1 + \cos 2\alpha \cos(2\phi - 2\theta) + \sin 2\alpha \sin(2\phi - 2\theta) J_0(\delta_0)} \quad (\text{D.27})$$

と書ける。



## 付 録 E 二軸異方性キラル物質に対する斜入射時の偏光回転角の表式の導出

$z$  軸方向を主軸とする二軸異方性キラル物質 (図 5.7) の誘電率テンソルは次のように書ける。

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & 0 \\ -\varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{E.1})$$

試料を  $z$  軸周り、 $y$  軸周りの順に回転させた場合の誘電率テンソルの表式を考える。

$z$  軸周りに面内方位角  $\varphi$  を変化させるときの回転行列  $a_\varphi$  は

$$a_\varphi = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{E.2})$$

であるから、

$$\varepsilon_{ij}|_\varphi = a_\varphi \varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \cos^2 \varphi \cdot \varepsilon_{11} + \sin^2 \varphi \cdot \varepsilon_{22} & \sin \varphi \cos \varphi (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11}) + \varepsilon_{12} & 0 \\ \sin \varphi \cos \varphi (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{11}) - \varepsilon_{12} & \sin^2 \varphi \cdot \varepsilon_{11} + \cos^2 \varphi \cdot \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{E.3})$$

ここで

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon - \Delta, \quad \varepsilon_{22} = \varepsilon + \Delta, \quad \varepsilon_{12} = \delta$$

とおくと、式 (E.3) は

$$\varepsilon_{ij}|_\varphi = \begin{pmatrix} \varepsilon - \Delta \cos 2\varphi & \delta + \Delta \sin 2\varphi & 0 \\ -\delta + \Delta \sin 2\varphi & \varepsilon - \Delta \cos 2\varphi & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{E.4})$$

と表せる。 $y$  軸周りに入射角  $\psi$  を変化させるときの回転行列  $a_\psi$  は、

$$a_\psi = \begin{pmatrix} \cos \psi & 0 & \sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \psi & 0 & \cos \psi \end{pmatrix} \quad (\text{E.5})$$

であり、これを (E.4) にかけることによって、

$$\varepsilon_{ij}|_{\varphi\psi} = a_{\psi} a_{\varphi} \varepsilon_{ij} \quad (\text{E.6})$$

$$= \begin{pmatrix} \cos^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \sin^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} & \cos \psi \cdot (\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \sin \psi \cos \psi (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi) \\ \cos \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi & -\sin \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \\ \sin \psi \cos \psi (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi) & -\sin \psi (\delta + \Delta \sin 2\varphi) & \sin^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{E.7})$$

となる。

<sup>1</sup>Maxwell 方程式より

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (\text{E.8})$$

で、今は  $z$  方向に伝播する平面波を仮定しているから

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \frac{\partial D_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{E.9})$$

$$\therefore D_z = \varepsilon_{zx} E_x + \varepsilon_{zy} E_y + \varepsilon_{zz} E_z = 0 \quad (\text{E.10})$$

$$\therefore E_z = -\frac{\varepsilon_{zx} E_x + \varepsilon_{zy} E_y}{\varepsilon_{zz}} \quad (\text{E.11})$$

ここで、Maxwell 方程式  $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$ 、 $\nabla \times \mathbf{H} = \partial \mathbf{D} / \partial t$  より、

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{D} = 0 \quad (\text{E.12})$$

$$\therefore \begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_x + \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon_{xx} E_x + \varepsilon_{xy} E_y + \varepsilon_{xz} E_z) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_y + \frac{\omega^2}{c^2} (\varepsilon_{yx} E_x + \varepsilon_{yy} E_y + \varepsilon_{yz} E_z) = 0 \end{cases} \quad (\text{E.13})$$

式 (E.11) を代入すると、式 (E.13) は

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_x + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \varepsilon_{xx} - \frac{\varepsilon_{xz} \varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) E_x + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz} \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) E_y \right] = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_y + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz} \varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) E_x + \left( \varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz} \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) E_y \right] = 0 \end{cases} \quad (\text{E.14})$$

ここで

$$E_{x,y} = A_{x,y} e^{ikz} \quad \left( k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}}{2}} \equiv \frac{\omega}{c} n \right) \quad (\text{E.15})$$

とにおいて、かつ

$$|\mathbf{A}| \gg \left| \frac{1}{k} \frac{d\mathbf{A}}{dz} \right| \gg \left| \frac{1}{k^2} \frac{d^2 \mathbf{A}}{dz^2} \right|$$

<sup>1</sup>以下の計算は [42] 第 3 章を参考にした。

と仮定して (Slowly-varying amplitude approximation)、二階微分の項を無視すると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial z^2} E_{x,y} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} A_{x,y} e^{ikz} &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial A_{x,y}}{\partial z} e^{ikz} + ik A_{x,y} e^{ikz} \right) \\
&= \frac{\partial^2 A_{x,y}}{\partial z^2} e^{ikz} + 2ik \frac{\partial A_{x,y}}{\partial z} e^{ikz} - k^2 A_{x,y} e^{ikz} \\
&\approx 2ik \frac{\partial A_{x,y}}{\partial z} e^{ikz} - k^2 A_{x,y} e^{ikz}
\end{aligned} \tag{E.16}$$

となるから、式 (E.16) を式 (E.14) に代入して

$$\begin{cases} 2ik \frac{\partial}{\partial z} A_x - k^2 A_x + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \varepsilon_{xx} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] = 0 \\ 2ik \frac{\partial}{\partial z} A_y - k^2 A_y + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( \varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] = 0 \end{cases} \tag{E.17}$$

$$\therefore \begin{cases} 2ik \frac{\partial}{\partial z} A_x + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] = 0 \\ 2ik \frac{\partial}{\partial z} A_y + \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( -\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] = 0 \end{cases} \tag{E.18}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial z} A_x = \frac{i\omega}{2cn} \left[ \left( \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] \\ \frac{\partial}{\partial z} A_y = \frac{i\omega}{2cn} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_x + \left( -\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_y \right] \end{cases} \tag{E.19}$$

試料の厚さを  $L$  とし、 $z = L$  とすると式 (E.19) は

$$\begin{cases} A_x|_{z=L} = A_{x0} + \frac{i\omega L}{2cn} \left[ \left( \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{x0} + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{y0} \right] = A_{x0} + \Delta A_x \\ A_y|_{z=L} = A_{y0} + \frac{i\omega L}{2cn} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{x0} + \left( -\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{y0} \right] = A_{y0} + \Delta A_y \end{cases} \tag{E.20}$$

$$\left( \begin{array}{l} \Delta A_x = \frac{i\omega L}{2cn} \left[ \left( \frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{x0} + \left( \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{y0} \right] \\ \Delta A_y = \frac{i\omega L}{2cn} \left[ \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{x0} + \left( -\frac{\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \right) A_{y0} \right] \end{array} \right)$$

と書ける。ここで、ストークスパラメータ  $S_1, S_2$  を導入すると

$$\tan 2\Theta = \frac{S_2}{S_1} \tag{E.21}$$

であり、

$$\begin{aligned}
S_1 &= |A_x|^2 - |A_y|^2 \\
&= |A_{x0} + \Delta A_x|^2 - |A_{y0} + \Delta A_y|^2 \\
&= |A_{x0}|^2 - |A_{y0}|^2 + 2\text{Re}(A_{x0}^* \Delta A_x - A_{y0}^* \Delta A_y)
\end{aligned} \tag{E.22}$$

$$\begin{aligned}
S_2 &= A_x A_y^* + A_x^* A_y \\
&= 2\text{Re}(A_x^* A_y) \\
&= 2\text{Re}[(A_{x0} + \Delta A_x)^* (A_{y0} + \Delta A_y)] \\
&= 2\text{Re}(A_{x0}^* A_{y0} + A_{x0}^* \Delta A_y + A_{y0} \Delta A_x^*)
\end{aligned} \tag{E.23}$$

となる。  $\Theta \ll 1$  とすると、式 (E.21) は

$$\Theta \sim \frac{S_2}{2S_1} = \frac{\text{Re}(A_{x0}^* A_{y0} + A_{x0}^* \Delta A_y + A_{y0} \Delta A_x^* + A_{y0} \Delta A_x^*)}{|A_{x0}|^2 - |A_{y0}|^2 + 2\text{Re}(A_{x0}^* \Delta A_x - A_{y0}^* \Delta A_y)} \tag{E.24}$$

と書き表すことができる。試料に p 偏光を入射した場合、

$$\mathbf{A}_0 = \begin{pmatrix} A_{x0} \\ A_{y0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{x0} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{E.25})$$

となるから、式 (E.24) は、式 (E.20) を用いて

$$\begin{aligned} \Theta &\sim \frac{\text{Re}(A_{x0}^* \Delta A_y)}{|A_{x0}|^2 + 2\text{Re}(A_{x0}^* \Delta A_x)} \\ &\sim \frac{\text{Re}\left(A_{x0}^* \frac{i\omega L}{2cn} \left[\left(\varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}}\right) A_{x0}\right]\right)}{|A_{x0}|^2 + 2\text{Re}\left(A_{x0}^* \frac{i\omega L}{2cn} \left[\left(\frac{\varepsilon_{xx}-\varepsilon_{yy}}{2} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}}\right) A_{x0}\right]\right)} \\ &\sim \frac{\text{Re}\left(A_{x0}^* \frac{i\omega L}{2cn} \left[\left(\varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}}\right) A_{x0}\right]\right)}{|A_{x0}|^2} \\ &= \frac{-\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{n} \left( \varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

と表せる。ここで、式 (E.7) で表される誘電率テンソルの各要素を代入すると、

$$\begin{aligned} \Theta &\sim -\frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ \cos \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{-\sin \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \cdot \sin \psi \cos \psi (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi)}{\sin^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33}} \right] \right\} \\ &= -\frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ \cos \psi (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{-\sin^2 \psi \cos \psi \left\{ -\delta (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi) + \Delta \sin 2\varphi (\varepsilon_{33} - \varepsilon) + \frac{\Delta^2}{2} \sin 4\varphi \right\}}{\sin^2 \psi (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33}} \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

となり、 $4\varphi$  成分が現れる。 $\psi \ll 1$  の場合、

$$\begin{aligned} \Theta &\sim -\frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ \left(1 - \frac{1}{2}\psi^2\right) (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\psi^2 (1 - \frac{1}{2}\psi^2) (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi)}{\psi^2 (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi) + (1 - \frac{1}{2}\psi^2) \cdot \varepsilon_{33}} \right] \right\} \\ &\sim -\frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ \left(1 - \frac{1}{2}\psi^2\right) (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) + \frac{\psi^2 (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi)}{\varepsilon_{33} + \psi^2 (\varepsilon - \Delta \cos 2\varphi - \frac{\varepsilon_{33}}{2})} \right] \right\} \\ &\sim -\frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ \left(1 - \frac{1}{2}\psi^2\right) (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) + \frac{\psi^2 (-\delta + \Delta \sin 2\varphi) (\varepsilon_{33} - \varepsilon + \Delta \cos 2\varphi)}{\varepsilon_{33}} \right] \right\} \\ &= \frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{(\delta - \Delta \sin 2\varphi)}{\sqrt{\varepsilon}} \left[ 1 + \psi^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{33}} \right) + \frac{\psi^2}{\varepsilon_{33}} \Delta \cos 2\varphi \right] \right\} \\ &= \frac{\omega L}{2c} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \left\{ \delta \left[ 1 + \psi^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{33}} \right) \right] + \delta \frac{\psi^2}{\varepsilon_{33}} \Delta \cos 2\varphi \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left[ 1 + \psi^2 \left( \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{33}} \right) \right] \Delta \sin 2\varphi - \frac{\psi^2}{2\varepsilon_{33}} \Delta^2 \sin 4\varphi \right\} \right\} \end{aligned}$$

と書くことができる。

## 付録F 金属界面局在電場から非局所的相互作用エネルギーを求める計算

$$\begin{aligned}
U_{non} &= \gamma \int_0^d \left( E_y \frac{E_x}{dz} - E_x \frac{dE_y}{dz} \right) dz \\
&= \gamma \int_0^d \left\{ \left( E_{1y} e^{-z/\delta_1} + E_{2y} e^{-(d-z)/\delta_2} \right) \left( \frac{E_{1x}}{\delta_1} e^{-z/\delta_1} + \frac{E_{2x}}{\delta_2} e^{-(d-z)/\delta_2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \left( E_{1x} e^{-z/\delta_1} + E_{2x} e^{-(d-z)/\delta_2} \right) \left( \frac{E_{1y}}{\delta_1} e^{-z/\delta_1} + \frac{E_{2y}}{\delta_2} e^{-(d-z)/\delta_2} \right) \right\} dz \\
&= \gamma \int_0^d \left\{ \frac{E_{1y}E_{2x} - E_{1x}E_{2y}}{\delta_2} e^{-\frac{d}{\delta_2} - \left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)z} + \frac{E_{2x}E_{1y} - E_{2y}E_{1x}}{\delta_1} e^{-\frac{d}{\delta_2} - \left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)z} \right\} dz \\
&= \gamma \left( \frac{1}{\delta_1} + \frac{1}{\delta_2} \right) (E_{1y}E_{2x} - E_{1x}E_{2y}) e^{-\frac{d}{\delta_2}} \int_0^d e^{-\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)z} dz \\
&= \gamma \frac{(1/\delta_1 + 1/\delta_2) e^{-\frac{d}{\delta_2}}}{-(1/\delta_1 - 1/\delta_2)} \left\{ e^{-\left(\frac{1}{\delta_1} - \frac{1}{\delta_2}\right)d} - 1 \right\} (E_{1y}E_{2x} - E_{1x}E_{2y}) \\
&= \gamma \frac{1/\delta_1 + 1/\delta_2}{1/\delta_1 - 1/\delta_2} \left( e^{\frac{d}{\delta_2}} - e^{\frac{d}{\delta_1}} \right) (E_{1y}E_{2x} - E_{1x}E_{2y}) \\
&= \gamma \frac{1/\delta_1 + 1/\delta_2}{1/\delta_1 - 1/\delta_2} \left( e^{\frac{d}{\delta_2}} - e^{\frac{d}{\delta_1}} \right) \left\{ \frac{E_y(0) - E_y(d)e^{-\frac{d}{\delta_2}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \frac{E_x(d) - E_x(0)e^{-\frac{d}{\delta_1}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \right. \\
&\quad \left. - \frac{E_x(0) - E_x(d)e^{-\frac{d}{\delta_2}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \frac{E_y(d) - E_y(0)e^{-\frac{d}{\delta_1}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \right\} \\
&= \gamma \frac{1/\delta_1 + 1/\delta_2}{1/\delta_1 - 1/\delta_2} \frac{e^{\frac{d}{\delta_2}} - e^{\frac{d}{\delta_1}}}{\{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}\}^2} \left\{ E_y(0)E_x(d)(1 - e^{-d(1/\delta_1 - 1/\delta_2)}) \right. \\
&\quad \left. - E_y(d)E_x(0)(1 - e^{-d(1/\delta_1 - 1/\delta_2)}) \right\} \\
&= \gamma \frac{1/\delta_1 + 1/\delta_2}{1/\delta_1 - 1/\delta_2} \frac{e^{\frac{d}{\delta_2}} - e^{\frac{d}{\delta_1}}}{1 - e^{-d(1/\delta_1 + 1/\delta_2)}} \{E_y(0)E_x(d) - E_y(d)E_x(0)\} \\
&\xrightarrow{\delta_1 \sim \delta_2 = \delta} \gamma \frac{2/\delta}{1 - e^{-2d/\delta}} \frac{e^{\frac{d}{\delta}} d \ln \delta}{\ln \delta} \{E_y(0)E_x(d) - E_y(d)E_x(0)\} \\
&= \frac{2\gamma d}{\delta} \frac{1}{e^{\frac{d}{\delta}} - e^{-\frac{d}{\delta}}} \{E_y(0)E_x(d) - E_y(d)E_x(0)\}
\end{aligned}$$

## 参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition
- [2] S. A. Ramakrishna, Rep. Prog. Phys. **68**, 449 (2005)
- [3] P. W. Milonni, *Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light* (Institute of Physics Publishing, 2005)
- [4] K. Busch, G. von Freymann, S. Linden, S. F. Mingaleev, L. Tkeshelashvili and M. Wegener, Physics Reports **444**, 101 (2007)
- [5] J. B. Pendry, A. J. Holden, W. J. Stewart and I. Youngs, Phys. Rev. Lett. **76**, 4773 (1996)
- [6] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart, J. Phys. Condens. Matter **10**, 4785 (1998)
- [7] D. R. Smith and J. B. Pendry, J. Opt. Soc. Am. B **23**, 391 (2006)
- [8] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins and W. J. Stewart, IEEE Trans. Microwave Theory Tech. **47**, 2075 (1999)
- [9] V. G. Veselago, Soviet Physics Uspekhi **10**, 509 (1968)
- [10] S. A. Ramakrishna and O. J. F. Martin, Opt. Lett. **30**, 2626 (2005)
- [11] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser and S. Schultz, Phys. Rev. Lett. **84**, 4184 (2000)
- [12] R. A. Shelby, D. R. Smith and S. Schultz, Science **292**, 77, (2001)
- [13] T. J. Yen, W. J. Padilla, N. Fang, D. C. Vier, D. R. Smith, J. B. Pendry, D. N. Basov and X. Zhang, Science **303**, 1494 (2004)
- [14] V. M. Shalaev, W. S. Cai, U. K. Chettiar, H. K. Yuan, A. K. Sarychev, V. P. Drachev and A. V. Kildishev, Opt. Lett. **30**, 3356 (2005)
- [15] S. Linden, C. Enkrich, G. Dolling, M. W. Klein, J. Zhou, T. Koschny, C. M. Soukoulis, S. Burger, F. Schmidt and M. Wegener, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **12**, 1097 (2006)

- [16] S. Zhang, W. J. Fan, N. C. Panoiu, K. J. Malloy, R. M. Osgood and S. R. J. Brueck, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137404 (2005)
- [17] G. Dolling, C. Enkrich, M. Wegener, C. M. Soukoulis and S. Linden, *Opt. Lett.* **31**, 1800 (2006)
- [18] G. Dolling, M. Wegener, C. M. Soukoulis and S. Linden, *Opt. Lett.* **32**, 53 (2007)
- [19] J. Zhou, Th. Koschny, M. Kafesaki, E. N. Economou, J. B. Pendry and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 223902 (2005)
- [20] G. Dolling, M. Wegener and S. Linden, *Opt. Lett.* **32**, 551 (2007)
- [21] N. Liu, H. Guo, L. Fu, S. Kaiser, H. Schweizer and H. Giessen, *Nature Mater.* **7**, 21, (2008)
- [22] M. S. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. von Freymann, S. Linden and M. Wegener, *Nature Mater.* **7**, 543 (2008)
- [23] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966 (2000)
- [24] J. B. Pendry, D. Schurig and D. R. Smith, *Science* **312**, 1780 (2006)
- [25] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr and D. R. Smith, *Science* **314**, 977 (2006)
- [26] J. B. Pendry, *Science* **306**, 1353 (2004)
- [27] A. Papakostas, A. Potts, D. M. Bagnall, S. L. Prosvirnin, H. J. Coles and N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107404 (2003)
- [28] A. S. Schwanecke, A. Krasavin, D. M. Bagnall, A. Potts, A. V. Wayats and N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247404 (2003)
- [29] T. Vallius, K. Jefimovs, J. Turunen, P. Vahimaa and Y. Svirko, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 234 (2003)
- [30] M. Kuwata-Gonokami, N. Saito, Y. Ino, M. Kauranen, K. Jefimovs, T. Vallius, J. Turunen and Y. Svirko, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 227401 (2005)
- [31] S. Strauf, N. G. Stoltz, M. T. Rakher, L. A. Coldren, P. M. Petroff and D. Bouwmeester, *Nature Photon.* **1**, 704 (2007)
- [32] J. Chen, G. Wu, Y. Li, E. Wu and H. Zeng, *Opt. Express* **15**, 17928 (2007)
- [33] S. Kieckbusch, S. Ferber, H. Rosenfeldt, R. Ludwig, C. Boerner, A. Ehrhardt, E. Brinkmeyer and H. G. Weber, *J. Lightwave Technol.* **23**, 165 (2005)
- [34] E. Plum, V. A. Fedotov, A. S. Schwanecke, N. I. Zheludev and Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223113 (2007)



- [35] M. Decker, M. W. Klein, M. Wegener and S. Linden, *Opt. Lett.* **32**, 856 (2007)
- [36] L. Barron, *Molecular Light Scattering and Optical Activity* (Cambridge University Press, 2004) Second Edition
- [37] L. D. Landau, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media* (Butterworth-Heinemann, 1984) 2nd edition
- [38] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, 1999) Third Edition
- [39] E. Hecht, *Optics* (Addison-Wesley, 2002) Fourth edition
- [40] 砂川重信 「理論電磁気学」 (紀伊國屋書店、1973年) 第2版
- [41] 中島昌雄 「旋光性理論入門」 (培風館、1973年)
- [42] Yu. P. Svirko and N. I. Zheludev, *Polarization of Light in Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, 2000)
- [43] K. Cho, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 175202 (2008)
- [44] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Butterworth-Heinemann, 1980) 3rd edition Part1
- [45] 小川智哉 「結晶物理工学」 (裳華房、1976年)
- [46] V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg, *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons* (Springer-Verlag, 1984) Second Corrected and Updated Edition
- [47] V. M. Agranovich and D. L. Mills, *Surface Polaritons* (North-Holland Publishing Company, 1982)
- [48] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999) 7th (expanded) edition
- [49] H. Kogelnik and V. Ramaswamy, *Appl. Opt.* **13**, 1857 (1974)
- [50] 応用物理学会、日本光学会 「微小光学の物理的基礎」 (朝倉書店、1991年)
- [51] 佐藤勝昭 「光と磁気」 (朝倉書店、2001年) 改訂版
- [52] K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 2403 (1981)
- [53] K. Sato, H. Hongu, H. Ikekame, Y. Tosaka, M. Watanabe, K. Takanashi and H. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 989 (1993)
- [54] M. Nevière and E. Popov, *Light Propagation in Periodic Media* (Marcel Dekker, Inc. 2003)
- [55] S. T. Peng, T. Tamir and H. L. Bertoni, *IEEE Trans. Microwave Theory and Techn.* **MTT-23**, 123 (1975)

- [56] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am.* **71**, 811 (1981)
- [57] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am. A* **3**, 1780 (1986)
- [58] E. Nojonen and J. Turunen, *J. Opt. Soc. Am. A* **9**, 2494 (1994)
- [59] E. Popov, M. Nevière, B. Gralak and G. Tayeb, *J. Opt. Soc. Am. A* **19**, 33 (2002)
- [60] L. Li, *J. Opt. Soc. Am. A* **13**, 1870 (1996)
- [61] L. Li, *J. Opt. Soc. Am. A* **10**, 2758 (1997)
- [62] B. Bai and L. Li, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **7**, 783 (2005)
- [63] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio and P. A. Wolff, *Nature* **391**, 667 (1998)
- [64] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen and H. J. Lezec, *Phys. Rev. B* **58**, 6779 (1998)
- [65] D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, K. M. Pellerin and T. Thio, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1569 (2000)
- [66] S. A. Darmanyan and A. V. Zayats, *Phys. Rev. B* **67**, 035424 (2003)
- [67] W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux and T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 107401 (2004)
- [68] H. Liu and P. Lalanne, *Nature* **452**, 728 (2008)
- [69] W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003)
- [70] S. A. Maier and H. A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005)
- [71] C. Genet and T. W. Ebbesen, *Nature* **445**, 39 (2007)
- [72] F. J. García de Abajo, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1267 (2007)
- [73] H. Raether, *Surface Plasmons* (Springer-Verlag, 1988)
- [74] U. Schöter and D. Heitmann, *Phys. Rev. B* **60**, 4992 (1999)
- [75] D. W. Lynch and W. R. Hunter, “Gold(Au)” in *Handbook of Optical Constants of Solids*, E. D. Palik, ed. (Academic, 1984)
- [76] P. Mühlischlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht and D. W. Pohl, *Science* **308**, 1607 (2005)
- [77] M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137404 (2004)
- [78] S. Noda, M. Fujita and T. Asano, *Nature Photon.* **1**, 449 (2007)

- [79] H. Altug, D. Englund and J. Vučković, *Nature Phys.* **2**, 484 (2006)
- [80] H. Gersen, T. J. Karle, R. J. P. Engelen, W. Bogaerts, J. P. Korterik, N. F. van Hulst, T. F. Krauss and L. Kuiper, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 073903 (2005)
- [81] D. Mori, S. Kubo, H. Sasaki and T. Baba, *Opt. Express* **15**, 5264 (2007)
- [82] E. Miyai, K. Sakai, T. Okano, W. Kunishi, D. Ohnishi and S. Noda, *Nature* **441**, 946 (2006)
- [83] M. Thiel, G. von Freymann and M. Wegener, *Opt. Lett.* **32**, 2547 (2007)
- [84] M. Thiel, M. Hermatschweiler, M. Wegener and G. von Freymann, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123515 (2007)
- [85] W. Zhang, A. Potts, A. Papakostas and D. M. Bagnall, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 231905 (2005)
- [86] W. Zhang, A. Potts and D. M. Bagnall, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **8**, 878 (2006)
- [87] A. Potts, W. Zhang and D. M. Bagnall, *Phys. Rev. A* **77**, 043816 (2008)
- [88] B. Bai, Y. Svirko, J. Turunen and T. Vallius, *Phys. Rev. A* **76**, 023811 (2007)
- [89] S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius and T. Ishihara, *Phys. Rev. B* **66**, 045102 (2002)
- [90] K. B. Crozier, V. Lousse, O. Kilic, S. Kim, S. Fan and O. Solgaard, *Phys. Rev. B* **73**, 115126 (2006)
- [91] 池上徹彦、土屋治彦、三上修 「半導体フォトニクス工学」 (コロナ社、1995年)
- [92] R. J. Deri and M. A. Emanuel, *J. Appl. Phys.* **77**, 4668 (1995)
- [93] S. Gehrsitz, F. K. Reinhart, C. Gourgon, N. Herres, A. Vonlanthen and H. Sigg, *J. Appl. Phys.* **87**, 7825 (2000)
- [94] W. N. Harman, *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, 2806 (2001)
- [95] S. Noda, M. Yokoyama, M. Imada, A. Chutinan and M. Mochizuki, *Science* **293**, 1123 (2001)
- [96] M. Yokoyama and S. Noda, *IEEE J. Quantum Electron.* **39**, 1074 (2003)
- [97] N. Kanda, K. Konishi and M. Kuwata-Gonokami, *Opt. Express* **15**, 11117 (2007)

# 研究発表リスト

## 出版論文

1. K. Konishi, T. Sugimoto, B. Bai, Y. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami  
"Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings"  
Optics Express **15**, 9575 (2007)
2. N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami  
"Terahertz wave polarization rotation with double layered metal grating of complementary chiral patterns"  
Optics Express **15**, 11117 (2007)
3. Kuniaki Konishi, Benfeng Bai, Xiangfeng Meng, Petri Karvinen, Jari Turunen, Yuri P. Svirko, and Makoto Kuwata-Gonokami  
"Observation of extraordinary optical activity in planar chiral photonic crystals"  
Optics Express **16**, 7189 (2008)
4. Xiangfeng Meng, Benfeng Bai, Petri Karvinen, Kuniaki Konishi, Jari Turunen, Yuri Svirko, and Makoto Kuwata-Gonokami  
"Experimental realization of all-dielectric planar chiral metamaterials with large optical activity in direct transmission"  
Thin Solid Films (2008), doi:10.1016/j.tsf.2008.06.081 in press

## 国際会議発表

1. K. Konishi, K. Jefimovs, J. Turunen, Y. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami  
"Parity-odd Magneto-Optical Effect in Ferromagnetic-Metal Chiral Nanogratings"  
Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference(CLEO/QELS2006), Oral presentation, Postdeadline paper, **QPDA11**, Long Beach, May 2006
2. K. Konishi, T. Sugimoto, K. Jefimovs, Y. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami  
"Effect of Surface Plasmon Polaritons on Optical Activity in Chiral Metal Nanograt-

ings ”

Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference(CLEO/QELS2007), Oral presentation, **QFC3**, Baltimore, May 2007

3. K. Konishi, Y. Svirko, and M. Kuwata-Gonokami  
“Effect of surface plasmon resonance on the optical activity of chiral metal nanogratings ”  
International Symposium on ”Strongly-Correlated Applied Physics”, Oral presentation, Tokyo, Sept. 2007
4. N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami  
“Enhanced Optical Activity of Metal Chiral Gratings with Complimentary Double-layered Structures in the Terahertz Region ”  
8th International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures (PLMCN8), Poster presentation, **ThB-6**, Tokyo, March 2008
5. N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami  
“ Enhanced Optical Activity of a Terahertz Wave with Complimentary Double-Layered Metal Chiral Gratings ”  
Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference(CLEO/QELS2008), Oral presentation, **CTuD1**, San Jose, May 2008
6. N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami  
“ Enhancement of terahertz optical activity with photo-excitation in metal chiral gratings ”  
2008 International Nano-Optoelectronics Workshop(iNOW2008), Poster presentation, **1-P23**, Tokyo, Aug. 2008
7. Kuniaki Konishi, Benfeng Bai, Xiangfeng Meng, Petri Karvinen, Jari Turunen, Yuri Svirko, and Makoto Kuwata-Gonokami  
”Enhanced Optical Activity of On-Waveguide Planar Chiral Photonic Crystals”  
2nd International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS’ 2008), Oral presentation, **Optical metamaterials 2**, Pamplona, Sept. 2008

## 国内学会発表

1. 小西邦昭, 杉本智洋, 井野雄介, Martti Kauranen, Konstantins Jefimovs, Yuri Svirko, 五神真  
“ 平面キラルナノ周期構造を有する金属薄膜における光学応答の入射角依存性 ”

日本物理学会第 61 回年次大会, 口頭発表, **30aTC5**, 愛媛大学・松山大学, 2006 年 3 月

2. 小西邦昭, Konstantins Jefimovs, Jari Turunen, Yuri Svirko, 五神真  
“二次元キラルナノ周期構造を有する強磁性金属薄膜におけるキラリティーに依存する磁気光学応答”  
日本物理学会秋季大会, 口頭発表, **24pWB4**, 千葉大学, 2006 年 9 月
3. 小西邦昭, 杉本智洋, 遠矢祥弘, Konstantins Jefimovs, Yuri Svirko, 五神真  
“金属薄膜キラルナノ格子の巨大旋光性と表面プラズモンの関係”  
日本物理学会春季大会, 口頭発表, **21aZB**, 鹿児島大学, 2007 年 3 月
4. 小西邦昭  
“金属薄膜キラルナノ格子における巨大光学活性の発現”  
CREST 公開研究会「理論から探る磁性科学の展望」, 口頭発表, 東京大学, 2007 年 8 月
5. 神田夏輝, 小西邦昭, 五神真  
“金属薄膜キラル格子による THz 波の偏光操作”  
日本物理学会第 62 回年次大会, 口頭発表, **22pTR5**, 北海道大学, 2007 年 9 月
6. 小西邦昭, Benfeng Bai, Yuri Svirko, 五神真  
“人工キラルナノ格子の共鳴制御による巨大旋光性”  
日本物理学会第 63 回年次大会, 口頭発表, **24aYG5**, 近畿大学, 2008 年 3 月
7. 小西邦昭, 野村政宏, 渡邊克之, 岩本敏, 荒川泰彦, 五神真  
“GaAs 半導体キラルフォトリック結晶における巨大旋光性”  
第 69 回応用物理学会学術講演会, 口頭発表, **2p-V-1**, 中部大学, 2008 年 9 月

## 謝辞

本論文は東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻五神研究室において、博士課程在籍中に行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご指導、ご協力を頂きました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

五神真教授には、博士課程における指導教官として多大なるご指導ご鞭撻を頂きました。博士課程からの研究室所属を快く受け入れてくださり、その後も未熟であった私に対して常に温かくかつ親身なご指導を頂いたことに対し、心から感謝の意を表します。五神先生の物理に対する洞察の深さと研究者としてのあるべき姿勢には大変感銘を受けました。また、本質を突く的確なご助言には幾度も助けられました。

Joensuu 大学の Yuri Svirko 教授には本研究を遂行する上での試料提供、数値計算など多大なるご支援を頂きました。Svirko 教授との議論はとても有意義なものであり、かつ研究を進める上で大変貴重なものでした。Jari Turunen 教授には実験データを解釈する上で貴重なご助言を頂きました。Benfeng Bai 博士には、誘電体キラルフォトニック結晶の試料作製及び数値計算を行っていただきました。非常に良質な試料の提供および再現性の良い数値計算を行っていただいたおかげで、良いデータに基づいて議論を深めることが出来ました。Konstantins Jefimovs 博士には金属擬二次元キラルナノ構造の、Xiangfeng Meng 氏、Petri Karvinen 氏には誘電体キラルフォトニック結晶の良質な試料を作製、提供していただきました。

東京大学の荒川泰彦教授、岩本敏准教授、野村政宏特任助教、渡邊克之特任助教には、GaAs 半導体キラルフォトニック結晶の作製を行って頂きました。非常に良質な試料を迅速に作製して頂き、大変感謝しております。

五神研究室の中暢子特任講師(現京都大学准教授)には、実験方法、理論について有益なご助言をいただきました。Jean Benoit Heroux 助教には、時間分解ポンププローブ測定系の構築を共同で行っていただき、大変お世話になりました。また、発表論文や講演資料の英語の推敲を行っていただき、ありがとうございました。吉岡孝高助教には、実験技術に関する貴重なご助言を数多くいただきました。また研究室における日常生活の面でもお世話になりました。向山敬助手(現上田 ERATO 強相関量子制御グループリーダー)、太野垣健助手(現京都大学助教)には、実験系を立ち上げる際にご指導いただきました。

東京大学の尾嶋正治教授には Sprig-8 の放射光共同利用施設を利用して擬二次元強磁性キラルナノ構造の磁区構造測定を行って頂きました。また、三田吉郎准教授、杉山正和教授、久保田雅則助教、澤村智紀研究員には、東京大学武田先端知ビルクリーンルームにおける THz 擬二次元キラル構造の作製において、多大なるご指導、ご支援を賜りました。染谷隆夫准教授、関谷毅助教、野口儀晃氏には金属薄膜の蒸着、インクジェットプリンティングを用いた THz キラル構造の作製を行っていただきました。樽茶清悟教授、大岩顕講

師、山本倫久助教には強磁性薄膜の蒸着でお世話になりました。これらの結果は本博士論文には掲載されておりませんが、研究を進める上で非常に有意義なものでした。

元五神研究室の井野雄介博士(現富士フィルム)には、五神研究室における学部時代の同級生として、研究その他で大変お世話になりました。五神研究室において同じく擬二次元キラル構造の研究を行っている神田夏輝氏には、議論や数値計算などさまざまな面で協力していただき、研究を円滑に進めることが出来ました。また、元五神研究室の杉本智洋氏(現キヤノン)、遠矢祥弘氏(現東京大学黒田研究室)には、金属擬二次元キラルナノ構造の実験を行っていただきました。五神研究室の島崎敏彦氏には、本論文の理論の章を書く上で、大変有益な議論をしていただきました。また、元五神研の斉藤信美氏(現東芝)の修士課程での研究は、先行研究として参考にさせていただきました。

東京大学宮野研究室の田丸博晴助教には、実験方法、計算手法などについて貴重なご助言を度々頂きました。

元永長研究室の澤田桂博士(現理研 Spring-8)、元十倉研究室の嶋田義皓博士(現日本未来科学館)には、同じ物理工学専攻で関連するテーマを研究する博士課程学生同士として、この3年間の間に度々有益な議論をさせていただきました。

五神研究室技術員の白濱昌子氏には、資料作成の際にしばしばご助力を賜りました。

東京大学工学部物理工学科工作室の川端光洋氏、佐藤秀和氏には、機械工作を基礎を教えていただき、また、実際の加工の際に多くのご協力を頂きました。

ここに挙げられなかった、五神研究室での研究生活を共にしたスタッフ、学生の方々にも大変お世話になりました。

東京大学 宮野健次郎教授、志村努教授、島野亮准教授、井上慎准教授には、本論文の審査委員を務めていただき、本論文をまとめる上で大変貴重なご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、これまでの大学生活を支援して下さった両親に心から感謝いたします。