光電場・分極・フレネル係数

１．序論

SFG 光は、周波数が異なる２つの光の電場によって作られる分極が発生する２次的な光であるが、その挙動を解釈するためには、いくつかのポイントを押さえる必要がある。本稿では、次の２点について要点を記す。（１）分極の振幅と位相は入射光電場の振幅・位相との間にどのような関係を持つのか、（２）振動分極がもと（source）になって生成する振動電場の振幅と位相はどうなっているのか。

以下では、まず電磁波の表式のおさらいから始めて、次に、光の反射と透過の問題を考慮したときに分子が感じる光電場の振幅と位相の表式を求め、最後に、分極と生成電場を関係付ける係数を求める。

定式のもとになる事項の多くは、古典電磁気学および光学で既に知られているものである。すなわち、T. Heinz の総説、ひいては Born & Wolf の教科書や Bloembergen & Pershan の論文、Y. R. Shen の教科書に記されている。それらを主題に沿って適宜拾い出し、組み合わせたものが本稿の中身である。また、実地の解析に役立てるために、屈折率と反射係数・透過係数の間の関係式など、ごく基本的な関係式もあわせて記す。

なお、Heinz の総説 （T. F. Heinz, "*Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces*", Chap. 5 in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H. E. Ponath and G. I. Stegeman Eds., Elsevier, 1991）は物理的に厳密な解説である。別途に「SFG 向けの解読版」を作るので、適宜参照されたい。

２．光に関する主な関係式

周波数 ω の平面波が時刻 t、位置 $\boldsymbol{r}$ でとる電場ベクトル $E_\omega(\boldsymbol{r},t)$ は、指数関数を使って下式で表される。

$$E_\omega(\boldsymbol{r},t) = E_\omega^0 \exp[i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] + \text{c. c.} \tag{1}$$

（c.c. は直前にある項の複素共役を表す。$\exp(i\alpha) = \cos\alpha + i\sin\alpha$ の複素共役は、$\exp(-i\alpha) = \cos\alpha - i\sin\alpha$ である。）

式中、$\boldsymbol{k}$ は波動ベクトルである。波長を λ, 屈折率を n, 誘電率を ε とするとき、次の関係式が成り立つ。

$$k = 2\pi/\lambda = 2\pi n/\lambda_0, \quad c = \omega/k_0, \quad \varepsilon = c^2 k_0^2/\omega^2, \quad n = ck_0/\omega. \tag{2}$$

（下付きの 0 は真空中における値を示す。）

吸収を持つ媒質および金属では、下の表式が通常使われている。

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad \chi = \chi' + i\chi'',$$

$$n = n(1 + i\kappa), \quad n^2(1 - \kappa^2) = \mu + 4\pi\mu\chi', \quad n^2\kappa = 2\pi\mu\chi'' \tag{3}$$

(κ: attenuation index or extinction index)

但し、金属に対する屈折率の表示にはいくつか異なるものがある。Born & Wolf の教科書では $n(1 + i\kappa)$, APS のハンドブックでは $n - ik$ と表すが、さらに虚数部の符号を逆にして $n(1 - i\kappa)$, $n + ik$ と表すケースもある。

３．反射と屈折

界面における光の反射と屈折を考えるときには、入射角と屈折角の関係に対して Snell の法則、反射係数・透過係数に対して Fresnel の係数を用いる。これらはいずれも界面での境界条件から導かれるものである。即ち、

「ベクトル $\boldsymbol{k}, \boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}$ の面内成分は、界面の両側で等しい。」

「ベクトル $\boldsymbol{D}(= \varepsilon\boldsymbol{E}), \boldsymbol{B}(= \mu\boldsymbol{H}$, μ は透磁率で、(3) 式で出てきた μ とは違う。)の法線成分は、界面の両側で等しい。」

この時に、入射側の光電場および磁場については入射光と反射光の電場と磁場のベクトルのベクトル和を、透過側の光については透過光のベクトルだけを取る。また、薄膜など反対面からの反射光が入射光に重畳する場合には、その寄与も加えた上で境界条件をたてる。

なお、以後頻繁に出てくる θ で表される角は、入射角、反射角、あるいは屈折角（それぞれの光線の光路と表面・界面に垂直な直線（法線）の間の角）である。

[反射係数・透過係数]

議論を簡単にする為に、直線偏光を考えることにしよう。表面あるいは界面に入射する直線偏光は、p 偏光と s 偏光の重ね合わせで表すことが出来るので（注１参照）、ここでは s 偏光と p 偏光を別々に考えよう。媒質１から入射する光が媒質２との界面に入射するときの入射光の電場振幅を E^s_i, E^p_i とし、反射光および透過光の電場の振幅を E^s_r, E^p_r, E^s_t, E^p_t と表す。（上付き文字は偏光方向を表す）これらの電場振幅の間の相対比（振幅反射係数、振幅透過係数）は次のようになる。

（反射係数）

$$r_{12}{}^s = E^s_r/E^s_i = (k_{1z} - k_{2z})/(k_{1z} + k_{2z}) = (n_1\cos\theta_1 - n_2\cos\theta_2)/(n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2)$$
$$= -\sin(\theta_1 - \theta_2)/\sin(\theta_1 + \theta_2)$$
$$r_{12}{}^p = E^p_r/E^p_i = (\varepsilon_1 k_{2z} - \varepsilon_2 k_{1z})/(\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z})$$
$$= (n_1\cos\theta_2 - n_2\cos\theta_1)/(n_2\cos\theta_1 + n_1\cos\theta_2) = -\tan(\theta_1 - \theta_2)/\tan(\theta_1 + \theta_2) \quad (4)$$

（p 偏光の反射係数については、符号に任意性がある。一般には、$\theta_1 + \theta_2 < \pi/2$ のときに電場の面内成分に対する符号が s 偏光と同じになるように選ぶ。また、$\theta_1 + \theta_2 = \pi/2$ の時には p 偏光の反射率がゼロになるが、この条件を満たす入射角をブリュスター角という。ブリュスター角を挟んで $r_{12}{}^p$ の符号が - から + に反転することに注意しよう。）

（透過係数）

$$t_{12}{}^s = E^s_t/E^s_i = 2k_{1z}/(k_{1z} + k_{2z}) = 2n_1\cos\theta_1/(n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2)$$
$$= 2\cos\theta_1\sin\theta_2/\sin(\theta_1 + \theta_2)$$

$$t_{12}^{p} = E^{p}_{t}/E^{p}_{i} = 2\varepsilon_1 k_{2z}\cos\theta_1/(\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}) = 2n_1\cos\theta_1/(n_2\cos\theta_1 + n_1\cos\theta_2)$$
$$= 2\cos\theta_1\sin\theta_2/\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2) \qquad (5)$$

媒質２から媒質１へと逆向きに進む光線に対しては、下式が成り立つ。

$$r_{21}^{s} = -r_{12}^{s},\ r_{21}^{p} = -r_{12}^{p}$$
$$t_{21}^{s} = (n_2\cos\theta_2/\ n_1\cos\theta_1)\ t_{12}^{s},\ t_{21}^{p} = (n_2\cos\theta_2/\ n_1\cos\theta_1)t_{12}^{p} \qquad (6)$$

誘電率ε と波動ベクトル $\boldsymbol{k}$ を使った表式は、吸収がある媒質や金属表面での反射を扱うときに有用である。

界面上で入射側に存在する電場は、入射光の電場ベクトルと反射光の電場ベクトルのベクトル和である（これに対して、透過側の電場は透過光の電場だけである）。よって、入射側の電場の x, y, z 成分を入射光電場で表すと次のようになる。

$$E_{x,i} = E^{p}_{i}\cos\theta_1,\quad E_{y,i} = E^{s}_{i},\quad E_{z,i} = E^{p}_{i}\sin\theta_1,$$
$$E_{x,r} = E^{p}_{r}\cos\theta_1,\quad E_{y,r} = E^{s}_{r},\quad E_{z,r} = -E^{p}_{r}\sin\theta_1,$$
$$E_{x,t} = E^{p}_{t}\cos\theta_2,\quad E_{y,t} = E^{s}_{t},\quad E_{z,r} = E^{p}_{t}\sin\theta_2\ ,$$

により

$$E_{x,surface} = [2n_1\cos\theta_1\cos\theta_2/(n_2\cos\theta_1 + n_1\cos\theta_2)]\ E^{p}_{in}$$
$$= [\cos\theta_1\sin2\theta_2/\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)]\ E^{p}_{in}\ ,$$
$$E_{y,surface} = [2n_1\cos\theta_1/(n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2)]\ E^{s}_{in} = [2\cos\theta_1\sin\theta_2/\sin(\theta_1 + \theta_2)]\ E^{s}_{in}\ ,$$
$$E_{z,surface\text{-}1} = [2n_2\sin\theta_1\cos\theta_1/(n_2\cos\theta_1 + n_1\cos\theta_2)]\ E^{p}_{in}$$
$$= \{2\sin^2\theta_1\cos\theta_1/[\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)]\}\ E^{p}_{in}\ ,$$
$$E_{z,surface\text{-}2} = [-2n_1\cos\theta_1\sin\theta_2/(n_2\cos\theta_1 + n_1\cos\theta_2)]\ E^{p}_{in}$$
$$= \{2\cos\theta_1\sin^2\theta_2/[\sin(\theta_1 + \theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)]\}\ E^{p}_{in}\ .$$

p 偏光では、ブリュスター角を境にして、入射光と反射光の電場ベクトルの面内成分 (x 成分) と法線成分 (z 成分) の向きがそれぞれ - から + に、および + から - に変わる。よって、単純に $1 + r_{12}^{p}$ を p 偏光の表面電場にしてはならないことに注意しよう。

分極ベクトル及び感受率テンソルの表式は、座標軸成分ごとに与えられる。そこで、界面を xy 面にとり、入射側から透過側に向けた法線を z 軸にして、s-偏光の電場の方向に y 軸を、光の進行方向が正になるように x 軸を定義したときの電場について、座標軸成分に対する反射・透過係数を示しておく。

$$r_{12}^{x} = r_{12}^{p},\quad r_{12}^{y} = r_{12}^{s},\quad r_{12}^{z} = -r_{12}^{p}\ , \qquad (7a)$$
$$t_{12}^{x} = (\cos\theta_2/\cos\theta_1)t_{12}^{p},\quad t_{12}^{y} = t_{12}^{s},\quad t_{12}^{z} = (\sin\theta_2/\sin\theta_1)t_{12}^{p}\ . \qquad (7b)$$

（前に記したように、ブリュスター角を境にして r_{12}^{p} の符号が逆転する。）

金属表面の屈折率は通常複素数で表される。$n_2(1 + ik_2)$ と表したとき、誘電体媒質１からの入射光が金属表面で反射するときの (4)、(5) 式に対応する表式は次のとおりである。

$$r^{p}_{12} = -[n_1(u_2 + iv_2) - n_2^{2}(1 - k_2^{2} + 2ik_2)\cos\theta_1]/[n_1(u_2 + iv_2) + n_2^{2}(1 - k_2^{2} + 2ik_2)\cos\theta_1],$$

$$t^{p}_{12} = [2n_1n_2(1 + ik_2)\cos\theta_1]/[n_1(u_2 + iv_2) + n_2^{\,2}(1 - k_2^{\,2} + 2ik_2)\cos\theta_1], \tag{8}$$

$$r^{s}_{12} = [n_1\cos\theta_1 - (u_2 + iv_2)]/[n_1\cos\theta_1 + (u_2 + iv_2)],$$

$$t^{s}_{12} = 2n_1\cos\theta_1/[n_1\cos\theta_1 + (u_2 + iv_2)] , \tag{9}$$

式中、u_2 と v_2 は次のように定義される (Born and Wolf の教科書を参照されたい)。

$$u_2^{\,2} = \left(\frac{1}{2}\right)\left\{\left[n_2^{\,2}(1-\kappa_2^{\,2}) - n_1^{\,2}\sin^2\theta_1^{\,2}\right] + \sqrt{\left[n_2^{\,2}(1-\kappa_2^{\,2}) - n_1^{\,2}\sin^2\theta_1^{\,2}\right]^2 + 4n_2^{\,2}\kappa_2^{\,2}}\right\}$$

$$v_2^{\,2} = \left(\frac{1}{2}\right)\left\{-\left[n_2^{\,2}(1-\kappa_2^{\,2}) - n_1^{\,2}\sin^2\theta_1^{\,2}\right] + \sqrt{\left[n_2^{\,2}(1-\kappa_2^{\,2}) - n_1^{\,2}\sin^2\theta_1^{\,2}\right]^2 + 4n_2^{\,2}\kappa_2^{\,2}}\right\} \tag{10}$$

（複素屈折率の２乗を $n_2^2(1 + 2ik_2 - k_2^2)$と書けば、通常の反射・屈折に関する式がそのまま当てはまることは憶えておく価値がある。(10)式は、$n_2\cos\theta_2 = u_2 + iv_2$ よって $\cos\theta_2 = (u_2 + iv_2)(1-ik_2)/[n_2\ (1+ ik_2)^2]$と置いたことに対応する。）

(4) ~ (9)式は界面での光の透過・反射に対するフレネル係数の表式である。定義から明らかなように、フレネル係数は無次元数である。

（注１）直線偏光が表面あるいは界面で屈折・反射する問題を考えるときに、入射光を s 偏光と p 偏光に分けて扱うのが一般的である。s 偏光とは、電場ベクトル [光路に垂直である] が入射面（入射光の光路 [直線である] と反射光の光路を含む平面）に垂直な光（s はドイツ語で垂直を意味する senkrecht に由来する）、p 偏光とは、電場ベクトルが入射面の上に乗っている光をいう（p は平行を意味する parallel に由来する）。

一般的な直線偏光は、入射面と偏光面（光の電場ベクトル [光路に垂直である] が作る平面）の間の２面角（偏光角という）α を用いると p 偏光成分と s 偏光成分の和で表すことが出来る。即ち、光の電場ベクトルを $\boldsymbol{E}$ として、$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^p + \boldsymbol{E}^s$,　$E^p = E\cos\alpha$,　$E^s = E\sin\alpha$ である。偏光角と電場強度の間には $\tan\alpha = E_s/E_p$ の関係があるので、入射光の偏光角を α_i とするときに、反射光と透過光の偏光角α_r、α_t が従う関係式は、$\tan\alpha_r = [-\cos(\theta_1 - \theta_2)/\cos(\theta_1 + \theta_2)]\tan\alpha_i$,　$\tan\alpha_t = \cos(\theta_1 - \theta_2)\tan\alpha_i$ である（下付きの r、t、i は、反射光、透過光、入射光に付随する物理量を表す）。また、$\boldsymbol{E}^p$ と $\boldsymbol{E}^s$ は互いに直交しているので光の強度はそれぞれの２乗を加えたものになる。

[フレネルの L 係数]

表面 SFG の原因をなす分極のように、分極層の厚さが波長に比べて無視できる場合を考えよう。

$$\boldsymbol{P}^{SF}(z = 0) = \chi^{SF}(\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{IR}):\boldsymbol{E}_{vis}\boldsymbol{E}_{IR} \quad . \tag{11}$$

座標軸成分ごとに表すと、SFG 分極ベクトルの i 成分（ i = x, y, z ）は次のように表される。

$$\begin{aligned} P_i(\omega_{SF}) = {} & \chi_{ixx}E_x(\omega_{vis})E_x(\omega_{IR}) + \chi_{ixy}E_x(\omega_{vis})E_y(\omega_{IR}) + \chi_{ixz}E_x(\omega_{vis})E_z(\omega_{IR}) \\ & \chi_{iyx}E_y(\omega_{vis})E_x(\omega_{IR}) + \chi_{iyy}E_y(\omega_{vis})E_y(\omega_{IR}) + \chi_{iyz}E_y(\omega_{vis})E_z(\omega_{IR}) \\ & \chi_{izx}E_z(\omega_{vis})E_x(\omega_{IR}) + \chi_{izy}E_z(\omega_{vis})E_y(\omega_{IR}) + \chi_{izz}E_z(\omega_{vis})E_z(\omega_{IR}) \ . \end{aligned}$$

（倍波発生 (SHG) では、後の２つの下付きを入れ替えたものどうしが等しくなる。）

この分極シートが発生源となって生成する光の電場と分極の関係は、下のように表される。

$$E^{SF,-}_{s}(z=0) = L^{-}_{s,Y} P^{SF}_{Y}(z=0)\ ,$$
$$E^{SF,-}_{p}(z=0) = L^{-}_{p,X}(z=0)\, P^{SF}_{X}(z=0) + L^{-}_{p,Z}(z=0)\, P^{SF}_{Z}(z=0)\ , \qquad (12)$$

$$E^{SF,+}_{s}(z=0) = L^{+}_{s,Y}(z=0)\, P^{SF}_{Y}(z=0)\ ,$$
$$E^{SF,+}_{p}(z=0) = L^{+}_{p,X}(z=0)\, P^{SF}_{X}(z=0) + L^{+}_{p,Z}(z=0)\, P^{SF}_{Z}(z=0)\ . \qquad (13)$$

式中、上付きの + と - は、それぞれ入射光と同じ媒質側に放射される和周波光および媒質２に向けて放射される和周波光を表す。電場と分極を結びつける係数をフレネルの L 係数と呼び、下のように表される。

$$L^{-}_{s,Y}(z=0) = L^{+}_{s,Y}(z=0) = K/(n_1\cos\theta_1 + n_2\cos\theta_2)\ , \qquad (14a)$$
$$L^{-}_{p,X}(z=0) = -L^{+}_{p,X}(z=0) = -K\cos\theta_2/(n_1\cos\theta_2 + n_2\cos\theta_1)\ , \qquad (14b)$$
$$L^{-}_{p,Z}(z=0) = -K(n_2/n_m)2\sin\theta_2/(n_1\cos\theta_2 + n_2\cos\theta_1)\ , \qquad (14c)$$
$$L^{+}_{p,Z}(z=0) = -K(n_1/n_m)2\sin\theta_1/(n_1\cos\theta_2 + \mathrm{n}_2\cos\theta_1)\ , \qquad (14d)$$
$$K = 4\pi i(\omega_{SF}/c)\ . \qquad (15)$$

下付きの 1 と 2 は、入射側と透過側を意味し、m は分極膜を表す。表面電場の大きさだけではなく、分極から光に変わるときの係数も入射角、屈折率に依存することに注意したい。係数 K の中の ω_{SF}/c は電場と分極の次元を合わせるためのもので、これにより L 係数が無次元でなくなることに注意しよう。虚数単位 i の存在は、電場の位相が分極の位相に対して 90 度ずれることを意味する。