CH 基の配向と SFG テンソル

目次

（始めに）

本稿には、CH 基の SFG スペクトルから CH 基の配向に関する情報を得る際に必要となる事項を記す。

1. ２原子分子および直線分子のオイラー角

２原子分子および直線分子は、軸対称を持つので、分子軸方向とそれに垂直な方向で分子固定座標系が決まってしまい、特定の垂直方向を指定する必要がない。たとえば、CH_3 基やメチレン基で定義される内部回転角 ϕ が意味を持たず、分子の配向は２つのオイラー角、θ と χ のみで指定される。オイラー角は、原点を共有する２つの直交座標系、(xyz) 系と (abc) 系の関係を指定する際に、座標回転を重ねることで一方の座標系を他方に重ねるときに必要な 3 つの角である。ここで、(abc) 軸を (xyz) 軸に重ねる作業を想定しよう。回転の向きは、回転軸のマイナス側からプラス方向を向いて時計回りの回転になるときを正回転とする。

(1) ab 面と xy 面の交線（原点を通る）を N 軸と呼ぶことにするが、N 軸の向きの選択は、この軸まわりの回転で c 軸を z 軸に重ねる際に、回転角 θ が 180° 以下の正の値になる方向を正方向にする。

(2) c 軸まわりの回転で b 軸を N 軸に重ねるための回転角を、ϕ とする。$(0 \le \phi < 2\pi)$
N 軸は (xy) 面と (ab) 面の両方の上にあり、a’ 軸、c 軸、z 軸は N 軸に垂直であるから、a’、c、z 軸は同一平面の上にある。そして、(a’c) 面は (xy) 面に垂直である。また、この回転操作によって a 軸が z 軸の (ab) への射影と重なる。（方向については 180° の任意性が残されるが・・・）

(3) N 軸まわりの回転で c 軸を z 軸に重ねる角を θ とする。$(0 \le \theta < \pi)$
この操作によって、(ab) 面が (xy) 面に重なる。

(4) z 軸まわりの回転で N 軸を y 軸に重ねる角を χ とする。$(0 \le \chi < 2\pi)$
この操作によって、c 軸の (xy) 面への射影が x 軸に重なる。また、(a”z) 面が (zx) 面に重なる。（ここでも、k 方向については 180° の任意性が残されるが・・・）

(abc) 座標系に対してまず (2) を行い、次いで (3) を行ってから (4) を行うと、確かに (abc) 座標系が (xyz) 座標系に重なること確かめることができる。

なお、(2) と (4) で採用した操作、すなわち、b 軸を N 軸に重ねる操作と N 軸を y 軸に重ねるかわりに、a 軸を N 軸に重ねる操作と N 軸を x 軸に重ねる操作を採用する定義もあるが、両者では座標成分の変換係数が違うので注意しなければならない。また、本稿ではしばしば負の回転角を使うが、これは、回転が 2π の周期を持っていることにより、$2\pi - \alpha$ の回転が $-\alpha$ の回転と同じであることによっている。但しこの議論は、θ に対してはあてはまらない。オイラー角 $(\chi, -\theta, \phi)$ による回転は $(\pi + \chi, \theta, \pi + \phi)$ による回転にあたる。

ベクトル及びテンソルの座標成分の間の変換係数は別ファイル「変換行列 (xyz)」に表にして示した（*Appl. Spectrosc.* にも掲載してある）。SFG テンソルの座標成分については、表に与えた変換係数 $U_{ijk:abc}$ を用いて、下の変換式により (abc) 系で表した成分から (xyz) 系での成分に変換する。

$$\chi_{ijk} = \sum U_{ijk:abc}\chi_{abc} \quad (i, j, k = a, b, c)$$

さて、２原子分子の配向を指定するためには、分子軸が z 軸となす角を与え、さらに、xy 面への分子軸の射影が x 軸となす角を与えればよい。よって、２原子分子の分子軸方向を c 軸に取り、それと垂直でしかも互いに直交する２つの面内に a 軸と b 軸を取れば、a 軸と b 軸は等価であるから、a 軸の向きを特定する意味がない。従って、角 ϕ を定義する必要が無いのである。

2. CH 基の配向とオイラー角

本稿の表面座標系は、基板内部に向けた法線方向を z 軸とし、面内に x 軸と y 軸に取る。（たとえば、SFG 光の「入射面」と表面の交線を光の進行方向に向けて x 軸とする。あるいは、LB 膜の作成時の引き上げ方向あるいは結晶面の長軸方向を x 軸にする。） Born & Wolf、Bloembergen、あるいは Shen による光学関係の表式では、基板の内部に向けて z 軸を取る。表面科学の世界では、z 軸の向きを逆に取ることが多いのだが、本稿でも、それらの表式に合わせるために光学の世界と同じ定義にする。表面の tilt 角を定義する場合には外向きの法線からの角を使うので注意したい。一方、CH 基に固定した座標系としては、C 原子から H 原子に向けた分子軸を c 軸に取る。そして、CH 基の配向を次の２つの角で定義しよう。

(1) 傾き角・tilt 角：θ_{tilt} 。通常の定義に合わせて、c 軸（C_3 軸）と外向きの法線の間の角とし、(ab) 面と zOc 面の交線上に取った N 軸まわりの回転で c 軸を外向きの法線に重ねる方向をプラス回転と定義する。本稿で採用する z 軸は下向きの法線であるから、オイラー角 θ は $\pi - \theta_{tilt}$ である。また、CH 基が 3 個の H 原子を真空側に向けているときには $\theta_{tilt} < \pi/2$ である。

(2) 面内配向角：$\chi_{in\text{-}plane}$ (χ_{ip} と略記)。 (xy) 面への c 軸の射影を、z 軸まわりの回転で x 軸に重ねるための回転角とする。x 軸の方向に見て射影が左側にあるときがプラスになる。**(a)** 射影した分子軸が x 軸から角 α だけずれているときには、b 軸と y 軸がなす角も α である。射影した分子軸が八の字形に x 軸から左右交互にずれているときには、それぞれの χ_{ip} は $+\alpha$ と $-\alpha$ で表される。**(b)** 面内配向がランダムなときには、χ_{ip} は $0 \sim 2\pi$ の任意の値を同じウェイトで取る。

基板の内部に向けて z 軸を取っているので、対応するオイラー角 χ は $\pi + \chi_{ip}$ である。

なお、上で言うプラス回転に対するマイナス回転をオイラー角の定義で言えば、その回転角（絶対

値）を 2π から差し引いた分だけプラス方向に回転することを意味する。

CH 基の配向をこのように定義するときに、以下に示す表式に出てくるオイラー角が下式のようになることを確認しておこう。

$$\phi = \phi, \quad \theta = \pi - \theta_{tilt}, \quad \chi = \pi + \chi_{ip}$$

3. CH 基の β_{abc}（分子固定系）

CH 基における CH 結合の伸縮振動は c 軸方向に沿っているから、SFG テンソルは３つの成分 β_{ccc}、$\beta_{aac} = \beta_{bbc}$ を持つ（CH 結合まわりに軸対称があるとして、$\beta_{aac} = \beta_{bbc}$ とした）。

4. 配向 CH 基の β_{xyz}（表面固定系）

表面固定 (xyz) 系に対する CH 基の配向をオイラー角 (χ, θ) で表すとき、表面系でのテンソル成分はファイル「変換行列 (xyz)」または *Appl. Spectrosc.* の表で、ϕ が関わる項をゼロと置いて次のように求められる。（傾き角 θ に関しては表で使っている sinθ、sin2θ、sin3θ の形の三角関数ではなく、下の関係式によって変換した sinθ、cosθ のべき乗による表式を採用した。

$$\sin 2\theta = 2\sin\theta\cos\theta, \qquad \cos 2\theta = \cos^2\theta - \sin^2\theta = 2\cos^2\theta - 1 = 1 - 2\sin^2\theta$$

$$\sin 3\theta = 3\sin\theta - 4\sin^3\theta, \qquad \sin\theta + \sin 3\theta = 4(\sin\theta - \sin^3\theta)$$

$$\cos 3\theta = 4\cos^3\theta - 3\cos\theta, \qquad \cos\theta - \cos 3\theta = 4(\cos\theta - \cos^3\theta)$$

なお、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、以下に出てくる表式に使われているオイラー角は、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。以下に、代表的な配向に対するテンソル成分を示す。

一般式

まず初めに、ごく一般的な表式を下に示す。配向の条件に合わせて簡単化する際のもとになるものであり、また、あらゆる条件に対応できるはずである。

(ppp)

$$\chi_{xxx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\chi + \cos 3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$$

$$\chi_{xzz} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$$

$$\chi_{zxz} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi$$

$$\chi_{zzx} = (\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\chi - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$$

$$\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$$

$$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$$

$$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$$

$$\chi_{zzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + \beta_{aac}\cos\theta$$

(spp)

$$\chi_{yxx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin 3\chi)$$

$$\chi_{yzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$$

$\chi_{yzx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{yxz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi) - \beta_{aac}\sin\theta\cos\chi$

$\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi)$

$\chi_{zyz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi$

$\chi_{xyz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zyx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(sps) $\chi_{yxy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$

$\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$

(pps) $\chi_{xxy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\chi + \sin3\chi) + \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

$\chi_{zzy} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\chi + \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

$\chi_{xzy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

$\chi_{zxy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\chi$

(pss) $\chi_{xyy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\chi - \cos3\chi)$

$\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\chi)$

(sss) $\chi_{yyy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\chi - \sin3\chi) + \beta_{aac}\sin\theta\sin\chi$

5. 表面配向による SFG テンソルの違い

（以下の記述で使われる角 χ は、外向き法線から見た c 軸の傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするときの χ_{ip} にあたる。テンソル成分の表式に使われているオイラー角との間には、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$、の関係がある。）

CH 基の面内配向は角 χ で定義される。光の進行方向を正方向に取った入射面と表面の交線が CH 基の分子軸の表面への射影との間でなす角をこの配向角と定義することによって、測定データを解析するためのテンソルを導くことが出来、試料の回転に対するシグナルの振る舞いを調べることが出来る。一方、表面に固定した軸 — 結晶軸など — が CH 基の軸の射影に対してなす角を χ と定義すると、表面固有のテンソル成分を求めることになる。但し、5d で記す C_s 対称の場合には、２つの角、即ち、入射面と表面の交線が鏡映対称面と表面の交線（director）との間になす角及び CH 軸の射影が鏡映面と表面の交線との間になす角の両方を定義した方が、データを解釈する上で分かりやすい。C_s 対称の表面の SFG 実験で入射面が対称面に重なった場合には、(spp)、(psp)、(pps)、(sss) 光は生成しない。

以下では、代表的な配向形式におけるテンソル成分を検討する。

5a. ランダム（２次元）配向表面の SFG テンソル

CH 基の面内配向がランダムになっている場合には、面内配向角 χ が 0 から 2π の間の任意の値を等しい確率で取り得る。$\int_0^{2\pi} \cos(n\chi)d\chi = \int_0^{2\pi} sin(n\chi)d\chi = 0$, $(n = 1, 2, 3)$ であるから、テンソル成分は大幅に整理されて下のようになる。

なお、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt} とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は $\theta = \pi - \theta_{tilt}$ である。

(ppp) $\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$
$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{zzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$
(spp) (none)

(ssp) $\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$
(psp) (none)

(sps) $\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
(pps) (none)

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
(sss) (none)

5b. C_{3v} 配向表面の SFG テンソル

この場合には、角 χ について３つの値、即ち、χ、$\chi + 2\pi/3$、$\chi + 4\pi/3(= \chi - 2\pi/3)$ を取る CH 基が等しい確率で存在する。そこで三角関数の和の法則を使って、３つの配向のサイン、コサインを χ で表してから足し合わせると、下式の結果が得られる。

$\sum 1 = 3$, $\sum\sin\chi = \sum\cos\chi = \sum\sin 2\chi = \sum\cos 2\chi = 0$, $\sum\sin 3\chi = 3\sin 3\chi$, $\sum\cos\chi = 3\cos 3\chi$

上式を 4 節に示した一般式に代入すると下に示す結果が得られ、**(a)** スペクトルが表面の回転に対して６回対称を示すこと、**(b)** (spp)、(psp)、(psp)、(pss) 信号が得られること、**(c)** tilt 角が 90° のときにも、基板の向きによっては (spp)、(psp)、(pps)、(sss) 信号が得られることがわかる。

なお、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、下のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。

(ppp) $\chi_{xxx} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos 3\chi$
$\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$
$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$
$\chi_{zzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + \beta_{aac}\cos\theta$

(spp) $\chi_{yxx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(ssp) $\chi_{yyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

$\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta) + \beta_{aac}\cos\theta$

(psp) $\chi_{xyx} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(sps) $\chi_{yxy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

$\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

(pps) $\chi_{xxy} = -(1/4)(\beta_{aac}-\beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)$

$\chi_{xyy} = -(1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\cos3\chi$

(sss) $\chi_{yyy} = (1/4)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta\sin3\chi$

傾き角がゼロのときには、(spp), (psp), (pps), (sps), (pss), (sss) 信号が出ない。

5c. C_{4v} 配向、C_{6v} 配向表面の SFG テンソル

この場合には、$\sum\sin\chi = \sum\cos\chi = \sum\sin2\chi = \sum\cos2\chi = \sum\sin3\chi = \sum\cos3\chi = 0$ になるので、5a 節で示したものと同じ表式になる。

5d. C_s 配向表面の SFG テンソル

表面に垂直な面に関して鏡映対称がある場合である。引き上げ方向に対する配向を示す LB 膜の CH 基のように、CH 基が面の両側に向けて V 字形に並んだ場合が当てはまる。鏡映対称面と表面の交線が CH 軸の表面への射影に対してなす角を $+\beta$ と $-\beta$ とし、交線が x 軸となす配向角を α とするとき、配向角 χ_{ip} が $\alpha+\beta$ の CH 基と $\alpha-\beta$ の CH 基が同数づつ存在する。c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、下記のテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。そして、下の三角関数の和の法則を使って、２つの配置のサイン、コサインを χ で表してから足し合わせたものを 4a 節の結果に代入すれば、求める表式が得られる。

$\sum 1 = 2$, $\sum\sin\chi_{ip} = 2\sin\alpha\cos\beta$, $\sum\cos\chi_{ip} = 2\cos\alpha\cos\beta$,

$\sum\sin2\chi_{ip} = 2\sin2\alpha\cos2\beta$, $\sum\cos2\chi_{ip} = 2\cos2\alpha\cos2\beta$,

$\sum\sin3\chi_{ip} = 2\sin3\alpha\cos3\beta$, $\sum\cos3\chi_{ip} = 2\cos3\alpha\cos3\beta$

(ppp) $\chi_{xxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\cos\alpha\cos\beta + \cos3\alpha\cos3\beta)$
$\quad + 2\beta_{aac}\sin\theta\cos\alpha\cos\beta$

$\chi_{xzz} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\alpha\cos\beta$

$\chi_{zxz} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\alpha\cos\beta$

$\chi_{zzx} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\alpha\cos\beta$
$\quad + 2\beta_{aac}\sin\theta\cos\alpha\cos\beta$

$\chi_{xzx} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\alpha\cos2\beta)$

$$\chi_{zxx} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\alpha\cos2\beta)$$
$$\chi_{xxz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos2\alpha\cos2\beta) + 2\beta_{aac}\cos\theta$$
$$\chi_{zzz} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + 2\beta_{aac}\cos\theta$$

(spp)
$$\chi_{yxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\alpha\cos\beta + \sin3\alpha\cos3\beta)$$
$$\chi_{yzz} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\alpha\cos\beta$$
$$\chi_{yzx} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$
$$\chi_{yxz} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$

(ssp)
$$\chi_{yyx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\alpha\cos\beta - \cos3\alpha\cos3\beta) + 2\beta_{aac}\sin\theta\cos\alpha\cos\beta$$
$$\chi_{yyz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\alpha\cos2\beta) + 2\beta_{aac}\cos\theta$$

(psp)
$$\chi_{xyx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\alpha\cos\beta + \sin3\alpha\cos3\beta)$$
$$\chi_{zyz} = -2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\alpha\cos\beta$$
$$\chi_{xyz} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$
$$\chi_{zyx} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$

(sps)
$$\chi_{yxy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\alpha\cos\beta - \cos3\alpha\cos3\beta)$$
$$\chi_{yzy} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\alpha\cos2\beta)$$

(pps)
$$\chi_{xxy} = +(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\sin\alpha\cos\beta + \sin3\alpha\cos3\beta) - 2\beta_{aac}\sin\theta\sin\alpha\cos\beta$$
$$\chi_{zzy} = +2(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\alpha\cos\beta - 2\beta_{aac}\sin\theta\sin\alpha\cos\beta$$
$$\chi_{xzy} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$
$$\chi_{zxy} = +(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin2\alpha\cos2\beta$$

(pss)
$$\chi_{xyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(\cos\alpha\cos\beta - \cos3\alpha\cos3\beta)$$
$$\chi_{zyy} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos2\alpha\cos2\beta)$$

(sss)
$$\chi_{yyy} = +(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\sin^3\theta(3\sin\alpha\cos\beta\chi - \sin3\alpha\cos3\beta) - 2\beta_{aac}\sin\theta\sin\alpha\cos\beta$$

$\beta = 0$ とすれば、表面固定系でのテンソル成分になる。また、SFG 実験で入射面が対称面に重なるようにした場合には、全対称バンドの (spp)、(psp)、(pps)、(sss) 光が生成しないことがわかる。

5e. C_{2v} 配向表面の SFG テンソル

表面に垂直な面の上に、CH 基が２個ずつ V 字形に並んで対になっている場合が当てはまる。この場合には、傾き角 θ_{tilt} が全ての CH 基で同じであるが、配向角については χ の CH 基と $\chi + \pi$ の CH 基が同数ずつ存在する。三角関数の和の法則を使って、２つの配置のサイン、コサインを χ で表してから足し合わせると下の結果を得る。

なお、c 軸の外向き法線からの傾き角を θ_{tilt}、c 軸の射影と x 軸の間の角（面内配向角）を χ_{ip} とするとき、下に示すテンソル成分の表式に使われているオイラー角は、$\theta = \pi - \theta_{tilt}$、$\chi = \pi + \chi_{ip}$ である。

$\sum 1 = 2$、$\sum\sin\chi = 0$、$\sum\cos\chi = 0$、$\sum\sin 2\chi = 2\sin 2\chi$、$\sum\cos 2\chi = 2\cos 2\chi$、$\sum\sin 3\chi = 0$、$\sum\cos 3\chi = 0$

(ppp) $\chi_{xzx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$

$\chi_{zxx} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi)$

$\chi_{xxz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 + \cos 2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$

$\chi_{zzz} = -(\beta_{aac} - \beta_{ccc})\cos^3\theta + \beta_{aac}\cos\theta$

(spp) $\chi_{yzx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

$\chi_{yxz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(ssp) $\chi_{yyz} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi) + \beta_{aac}\cos\theta$

(psp) $\chi_{xyz} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

$\chi_{zyx} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(sps) $\chi_{yzy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(pps) $\chi_{xzy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

$\chi_{zxy} = (1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)\sin 2\chi$

(pss) $\chi_{zyy} = -(1/2)(\beta_{aac} - \beta_{ccc})(\cos\theta - \cos^3\theta)(1 - \cos 2\chi)$

(sss) (none)

6. 表面電場から SFG 分極へ

SFG 分極ベクトル $\boldsymbol{P}(\omega_{SF})$ は、下式によって入射光の表面電場（$\boldsymbol{E}^{(i)}(\omega_{vis})$ と $\boldsymbol{E}^{(i)}(\omega_{IR})$、入射光の電場と反射光の電場のベクトル和）と関係付けられる。

$$\boldsymbol{P}_i(\omega_{SF}) = \sum_{j,k} \chi^{SF}_{ijk} \boldsymbol{E}_j(\omega_{vis}) \boldsymbol{E}_k(\omega_{IR}) \tag{6.1}$$

式中、下付きの i, j, k は左から順に SFG 光、vis 光、IR 光の電場の座標軸成分を表す。一般に、入射角 θ_i を持つ入射光の電場 $\boldsymbol{E}^{(i)}$ を p 偏光成分と s 偏光成分に分け（$\boldsymbol{E}^{(i)} = \boldsymbol{E}^{(i)}{}_p + \boldsymbol{E}^{(i)}{}_s$）、x, y, z 成分の振幅を偏光成分の振幅で表すと、下式のようになる。

$$E_x{}^{(i)} = E^{(i)}{}_p\cos\theta_i\text{、}E_y{}^{(i)} = E^{(i)}{}_s\text{、}E_z{}^{(i)} = -E^{(i)}{}_p\sin\theta_i \tag{6.2}$$

同様に、反射角 θ_r の反射光 $\boldsymbol{E}^{(r)}$ については、下式のようになる。

$$E_x{}^{(r)} = -E^{(r)}{}_p\cos\theta_r\text{、}E_y{}^{(i)} = E^{(r)}{}_s\text{、}E_z{}^{(i)} = -E^{(r)}{}_p\sin\theta_r \tag{6.3}$$

また、振幅 $E^{(r)}$ と $E^{(i)}$ は、フレネルの反射係数を介して次のような関係にある。

$$E_s^{(r)} = \frac{n_1 \cos\theta_i - n_2 \cos\theta_t}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} E_s^{(i)} 、 \quad E_p^{(r)} = \frac{n_2 \cos\theta_i - n_1 \cos\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} E_p^{(i)} \tag{6.4}$$

n_1 と n_2 は、入射側及び透過側の屈折率、θ_t は屈折角である。よって、表面電場 $\boldsymbol{E}^{(surf)}$ の座標成分は下式で表される。

$$E_x^{(surf)} = \frac{2n_1 \cos\theta_i \cos\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} E_p^{(i)} \tag{6.5a}$$

$$E_y^{(surf)} = \frac{2n_1 \cos\theta_i}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} E_s^{(i)} \tag{6.5b}$$

$$E_z^{(surf)} = -\frac{2n_1 \cos\theta_i \sin\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \left(\frac{n_1 n_2}{n'}\right)^2 E_p^{(i)} \tag{6.5c}$$

(6.5c) 式で、n' は SFG 信号を出す表面層の屈折率である。(6.5) 式によって赤外光と可視光の電場の座標成分を求め、それを (6.1) 式に代入すれば、分極ベクトルの大きさが求められる。

7. SFG 分極から SFG 電場へ

SFG 分極 $\boldsymbol{P}(\omega_{SF})$ がもとになって生成する SFG 電場 $\boldsymbol{E}(\omega_{SF})$ は、「反射方向」と「透過方向」の２方向に伝播する。そして、反射方向に出て行く SFG 光の電場 $\boldsymbol{E}^{(r)}(\omega_{SF})$ と透過方向に出て行く SFG 光の電場 $\boldsymbol{E}^{(t)}(\omega_{SF})$ の振幅は、下式で表される。

$$E_s^{(r)}(\omega_{SF}) = 4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{P_y(\omega_{SF})}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \tag{7.1a}$$

$$E_p^{(r)}(\omega_{SF}) = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{P_x(\omega_{SF}) \cos\theta_t - \left(\frac{n_2}{n'}\right)^2 P_z(\omega_{SF}) \sin\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.1b}$$

$$E_s^{(t)}(\omega_{SF}) = 4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{P_y(\omega_{SF})}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \tag{7.2a}$$

$$E_p^{(t)}(\omega_{SF}) = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{P_x(\omega_{SF}) \cos\theta_i + \left(\frac{n_1}{n'}\right)^2 P_z(\omega_{SF}) \sin\theta_i}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.2b}$$

フレネルの L 係数を導入すると、式の表現が簡単化される。

$$E_s^{(r)}(\omega_{SF}) = L_{s,y}^{(r)} P_y(\omega_{SF}), \quad E_p^{(r)}(\omega_{SF}) = L_{p,x}^{(r)} P_x(\omega_{SF}) + L_{p,z}^{(r)} P_z(\omega_{SF}) \tag{7.3a}$$

$$E_s^{(t)}(\omega_{SF}) = L_{s,y}^{(t)} P_y(\omega_{SF}), \quad E_p^{(t)}(\omega_{SF}) = L_{p,x}^{(t)} P_x(\omega_{SF}) + L_{p,z}^{(t)} P_z(\omega_{SF}) \tag{7.3b}$$

$$L_{s,y}^{(r)} = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{1}{n_1 \cos\theta_i + n_2 \cos\theta_t} \tag{7.4a}$$

$$L_{p,x}^{(r)} = -4\pi i \frac{\omega_{SF}}{c} \frac{\cos\theta_t}{n_2 \cos\theta_i + n_1 \cos\theta_t} \tag{7.4b}$$

$$L_{\mathrm{p,z}}^{(\mathrm{r})} = 4\pi i \frac{\omega_{\mathrm{SF}}}{c} \frac{(\frac{n_2}{n'})^2 P_{\mathrm{z}}(\omega_{\mathrm{SF}}) \sin\theta_{\mathrm{t}}}{n_2 \cos\theta_{\mathrm{i}} + n_1 \cos\theta_{\mathrm{t}}} \tag{7.4c}$$

$$L_{\mathrm{s,y}}^{(\mathrm{t})} = -4\pi i \frac{\omega_{\mathrm{SF}}}{c} \frac{1}{n_1 \cos\theta_{\mathrm{i}} + n_2 \cos\theta_{\mathrm{t}}} \tag{7.5a}$$

$$L_{\mathrm{p,x}}^{(\mathrm{t})} = -4\pi i \frac{\omega_{\mathrm{SF}}}{c} \frac{\cos\theta_{\mathrm{i}}}{n_2 \cos\theta_{\mathrm{i}} + n_1 \cos\theta_{\mathrm{t}}} \tag{7.5b}$$

$$L_{\mathrm{p,z}}^{(\mathrm{t})} = -4\pi i \frac{\omega_{\mathrm{SF}}}{c} \frac{(\frac{n_1}{n'})^2 P_{\mathrm{z}}(\omega_{\mathrm{SF}}) \sin\theta_{\mathrm{i}}}{n_2 \cos\theta_{\mathrm{i}} + n_1 \cos\theta_{\mathrm{t}}} \tag{7.5c}$$

なお、(7.1b) **式および** (7.4b) **式の分極の成分にかかる係数の符号には、**z **軸の取り方で変わってしまうため、不確定が残っている。**

おわり