

双極子 - 双極子相互作用について

廣瀬 千秋・狩野 覚 合作

目次

1	はじめに	2
1.1	古典力学のモデル	2
1.2	線形分極率	4
1.3	吸収と発光（線形の場合）	10
1.4	吸収と発光（非線形の場合）	13
2	双極子 - 双極子相互作用	14
2.1	荷電粒子の運動方程式	16
2.1.a	外部電場で誘起される 1 個の古典的な双極子の運動方程式	16
2.1.b	外部電場で誘起された 2 個の古典的な双極子の間の相互作用（運動方程式）	18
2.1.c	電場で誘起される 2 個の古典的な双極子の相互作用 （双極子間のキャッチボール）	20
2.1.d	双極子相互作用をもつ系の基準振動モード	24
2.1.e	極めて多数の双極子が直線上に等間隔に分布するとき	24
2.1.f	規則性が失われているとき	25
2.2	Scheffler の考え方	25
2.3	Person と Ryberg の取り扱い - 1：同一吸着種のときの被覆率依存性	27
2.4	Person と Ryberg の取り扱い - 2：同位体混合物の吸着 Coherent Potential Approximation	31
2.5	同一吸着種・振動励起状態への拡張	33
2.6	own image との相互作用	33
2.7	まとめ	35
3	SFG スペクトルにおける双極子 - 双極子相互作用	35
3.1	IRAS との相違点	35
3.2	同一种の場合	36
3.3	同位体混合物の場合（レジメ）	40
3.4	同一种・振動励起状態の場合（レジメ）	40
3.5	Own Image との相互作用（レジメ）	40
3.6	まとめ	40
4	要点	40
付録 A.	電気双極子モーメントが作る電場	42
付録 B.	image charge および image dipole	44
付録 C.	1 個の双極子とその image 双極子の対が示す応答	47
付録 D.	3 層系での image charge	49
付録 E.	数学公式	53
付録 F.	用語解説	54

1. はじめに

本題に入る前に、スペクトルと分極の関係を復習しておこう。吸収スペクトルや発光スペクトルから和周波発生スペクトルなどの非線形スペクトルまで、光のスペクトルは光の電場が試料に作り出す分極と1対1の関係にある。この分極は試料の分極率に比例するが、分極率に現れる固有エネルギーと光の周波数の間の関係は、分子と光の相互作用を解くことによって求めることが出来る。よって、化学の世界でお馴染みの吸光係数や蛍光量子収率の波長依存性についても、分子分極率と関連づけることによって理解が深まることが多い。

分極率を導出する手法には、古典力学の減衰振動子モデルによる方法と電磁気学から導く方式があり、また、量子論で導く方式では密度行列法を使うのが一般的である。しかし、得られる表式には、計算に当たって用いる近似の違いによる表現の食い違いが見受けられ、報文を読み比べているときに面食らうことがある。ここでは、その食い違いの中身についてもやや詳しくふれておこう。

1.1. 古典力学のモデル

質量 m の粒子が、変位 $x(t)$ に比例する復元力 $-\kappa x$ 、速度に比例する抵抗力 $-\beta \frac{dx}{dt}$ 、および外力 $F(t)$ を受けて運動するときに、ニュートンの運動法則は下式で与えられる。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\kappa x - \beta \frac{dx}{dt} + F(t) \quad (1.1a)$$

$\frac{\kappa}{m} = \omega_0^2$ 、 $\frac{\beta}{m} = 2\gamma$ 、 $\frac{F(t)}{m} = f(t)$ と書き換えると、

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = f(t) \quad (1.1b)$$

となる。外力の中身が、粒子の持つ電荷 q に振動電場 $E \cos(\omega t)$ が及ぼす電気的な力である場合には、運動方程式が下式で与えられる。

$$f(t) = \frac{qE}{m} \cos \omega t = \frac{qE}{m} \cdot \frac{\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)}{2}$$

である。これを (1.1b) 式に代入して変位 $x(t)$ を求めてやると、

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{qE}{2m} \left[\frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} + \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] \\ &= -\frac{qE}{m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} \left[(\omega^2 - \omega_0^2) \cos \omega t - (2\gamma\omega) \sin \omega t \right] \end{aligned}$$

となる。分極は電荷に変位を掛けたものとして表されるから、ここで考えている系では下式が得られる。(正確な言い回しをすると、中性の分子に電場がかかると内部に電荷の偏りが起こり、例えば $+q$ の電荷と $-q$ の電荷が距離 x だけ離れた位置を取ったものと等価な状態になる。このとき、電荷 q と距離 x の積 qx が分子の分極で、 $-q$ の位置から $+q$ の位置に向けたベクトルになる。)

$$p(t) = qx(t) = \frac{q^2 E}{2m} \left[\frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} + \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] \quad (1.2a)$$

$$= \frac{q^2 E}{m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} [(\omega^2 - \omega_0^2) \cos\omega t - (2\gamma\omega) \sin\omega t] \quad (1.2b)$$

$x(t)$ を分子の振動座標、 q を振動にともなって現れる電荷、 m を振動の換算質量と考えると、 N 個の分子からなる系では、上式を N 倍したものが系としての分極率になる。

exp(+iωt) v.s. exp(-iωt)

(1.2a) 式の右辺で [] の中にある 2 項は、互いに複素共役の関係にある。cos(ωt) および sin(ωt) は、複素指数関数を使って exp(+iωt) と exp(-iωt) の和で表される。電場が cos(ωt) で単振動する場合には、このことを使って $x(t)$ の式に対して書きかえて、(1.2) 式が導かれる。(1.2b) 式からわかるとおり、電場が単振動する場合は、誘起される分極も単振動をする実数である。(1.2b) 式に三角関数の公式 $A\cos\omega t - B\sin\omega t = (A^2+B^2)^{1/2}\cos(\omega t + \delta)$ 、 $\tan\delta = B/A$ をあてはめると、分極の振動の位相は電場の振動に対して $\delta = \tan^{-1}[2\gamma\omega/(\omega^2 - \omega_0^2)]$ (ラジアン) だけずれていることが、(1.2b) 式からわかる。 δ を位相の遅れ角という。

(1.2a) 式において右辺の [] 内にある 2 項は、電場の表現に現れる $+\omega$ 成分と $-\omega$ 成分にそれぞれ由来する。実数の量である電場や、それによって作られる分極などを計算する際には、「後で実数部をとる」という約束のもとで $+\omega$ 成分と $-\omega$ 成分のどちらか一方の周波数成分についてだけ計算することが広く行なわれる。*これは、応答が線形であれば、複数の周波数成分がある場合でも、それぞれの周波数の正又は負の成分のどちらかについて応答を計算して、最後にそれらの複素共役量との和を取って実数化すればよい、ということに対応している。このときに、exp(+iωt) を取るか exp(-iωt) を取るかは任意だが、一旦どちらかに決めたら一貫してそれによる計算をしないと混乱が生じる。特に、ベクトルポテンシャルを量子化して生成・消滅演算子を作るときに、時間変化を表す部分 exp(+iωt) と exp(-iωt) が表れる。その際に、どちらを生成演算子にしてどちらを消滅演算子にするかをきちんと決めておかないと調子が悪い。(電気屋は -iωt を嫌い、さらに i を嫌って j と書く。物理屋は +iωt を嫌う。物理屋は exp(-iωt) で時間変化する演算子を生成演算子にすることが良くある。しかしそうでないこともあるので、注意する必要がある)。

.....
* (1.2a) 式に当てはめて考えると、

$$\frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} = \frac{[\cos(\omega t) + i\sin(\omega t)][(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\gamma\omega]}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}$$

であるから、実数部は

$$\frac{-(\omega^2 - \omega_0^2) \cos(\omega t) - 2\gamma\omega \sin(\omega t)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\gamma^2\omega^2}$$

となって、 $-\omega$ 成分も取り入れて得られた (1.2b) 式と一致する。なお、 $a = a' + ia''$ とするときに $a^* = a' - ia''$ 、 $(1/2)(a + a^*) = a'$ 、 $Re(a) = a'$ であることを思い出そう。

.....

1.2. 線形分極率

量子論による感受率の式

上では、分極率の式 (1.2) 式を導くにあたって古典論の減衰振動子モデルを用いた。周波数 ω の光に照射された分子には、光と同じ周波数で振動する分極が生じる。入射光電場の振幅と分極の振幅の間の比例係数が分極率 (1 次の感受率) であるが、これを量子力学的に計算すると次のようになる。

$$\begin{aligned}\chi_{ij}^{(1)}(\omega) &= P_i^{(1)}(\omega) / E_j(\omega) \\ &= N \frac{e^2}{h} \sum_{gn} \left[\frac{(r_i)_{ng} (r_j)_{gn}}{\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{(r_j)_{ng} (r_i)_{gn}}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right] \rho_g^{(0)},\end{aligned}\quad (1.3)$$

[Y. R. Shen: "The Principles of Nonlinear Optics" (Wiley, 1984), Sec. 2.2]

Shen の教科書では、 $\chi_{ij}^{(1)}(\omega)$ と「 $\chi(\omega)$ 」で周波数を指定するとき、 $\chi_{ij}^{(1)}(\omega)$ は $\exp(-i\omega t)$ で時間変化する部分の振幅として計算されている。よっていずれは実数部を取る作業をしなければならない。 $\hbar\omega_{ng}$ は、分子のエネルギー準位 g と準位 n の間のエネルギー差 ($E_n - E_g$) である。

古典論の式と量子論の式の対応関係

(1.3) 式は $\exp(-i\omega t)$ の係数であるから、古典力学の式 (1.2a) 式では [] 中の第 2 項に対応する。そこで、(1.3) 式の $\left[\frac{(r_i)_{ng} (r_j)_{gn}}{\omega + \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{(r_j)_{ng} (r_i)_{gn}}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \right]$ に注目する。2 つの分数の分子部分、即ち行列要素の積は、互いに違う表示 (複素共役) であるが古典論では同じ q^2 であった。そこで、量子論で出てくる r は古典論の q と同じ内容であると考え、次のように計算することができる：

$$\begin{aligned}\frac{1}{(\omega + \omega_{ng}) + i\Gamma_{ng}} - \frac{1}{(\omega - \omega_{ng}) + i\Gamma_{ng}} &= \frac{-2\omega_{ng}}{(\omega + i\Gamma_{ng})^2 - (\omega_{ng})^2} \\ &= \frac{-2\omega_{ng}}{\omega^2 - (\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2) + 2i\omega\Gamma_{ng}}\end{aligned}\quad (1.4)$$

この形は、古典論の式 (1.2a) 式の $\left[\frac{\exp(i\omega t)}{\omega_o^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} + \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_o^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right]$ の第 2 項、すなわち $\exp(-i\omega t)$ の係数と良く対応している。

量子論と古典論の結果の差異

(1.2a) 式の右辺第 2 項と (1.4) 式を比べてみると、まず、分母が最小になる ω 即ち共鳴周波数が違っていることに気がつく。しかし、

$$\omega_0^2 = \Gamma_{ng}^2 + \omega_{ng}^2 \quad (1.5)$$

とおけば、(1.4) 式の分母と (1.2a) 式の分母の実数部が一致する。この置き換えが意味することを考察してみよう。(以下の 4 ページにわたる議論はマニアックに過ぎるかも知れないので、飛ばしても良い。)

第 1 に次のことを確認しておこう。(1.4) 式のもとになった (1.3) 式は、その導出に当たって下の基本方程式 (密度行列に対する運動方程式) から出発する。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{2} (\Gamma\rho + \rho\Gamma) \quad (1.6)$$

次に、(1.6) 式にフーリエ・テーラー級数展開を適用して、第 1 次近似での線形応答を求めると (1.3) 式になる。高次項を無視することによって非線形現象が排除されていること以外の近似は入っていない(と思う)。これをふまえて、量子論の結果と古典論の結果との違いが、本来は非線形な応答をするべき系で高次項を無視した事に由来するのかどうかを考えてみよう。簡単のために外部電場がないときの応答を議論することとし、さらに、後で述べる回転波近似を導入して、いわゆる自由誘導緩和(FID)を考える。すなわち、コヒーレントな外部からの振動電場によって強制振動をさせられていた振動子の分極が、外部電場が消え去った瞬間から自由に運動するようになったと想定して、外部電場が消失した後の分極の時間変化を追跡する。この時には、ブロッホベクトルの y 成分

$$v = i(\rho_{ng} - \rho_{gn}) \quad (1.7)$$

に対する運動方程式が、

$$\ddot{v} + 2\Gamma_{ng}\dot{v} + (\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2)v = 0 \quad (1.8)$$

となり、その時間発展は、

$$e^{-\Gamma_{ng}t} \cos(\omega_{ng}t) \quad (1.9)$$

の形になる。ここに入っている近似は回転波近似だけである。さて、量子力学の基本方程式が主張するのは、「系の振動数 (ω_{ng}) に注目すると、緩和があろうとなかろうと、2 準位のエネルギー差で決まる」ということである。量子論は、本来的に緩和を表現し得ない「シュレーディンガー方程式」から出発した理論だから、これは当然であるような気もする。

(廣瀬のメモ)

密度行列、回転波近似、及びブロッホベクトルに関する簡潔な記述が霜田光一著「レーザー物理入門」の 7.3 ~ 7.5 節に載っている。そこでの記述と上の議論を対応させると、上の運動方程式は $\Gamma_{ng} = \Gamma_{gn}$ と置いたときに出てくる。また、現象論的に導入された縦緩和定数 γ との対応は、 $\gamma = 2\Gamma_{ng}$ となる。

Bloembergen の教科書 "Nonlinear Optics" (Benjamin Press) の 2.1 ~ 2.2 節、及び C. P. Slichter の教科書 "Principles of Magnetic Resonance" (Springer-Verlag, 2nd Ed. 1978) の 5.4 ~ 5.8 節には、密度行列や緩和定数がシュレーディンガー方程式の言葉でどう説明されるかが記されている。Liouville 空間に関する入門にもなっているので、縦緩和、横緩和などがランダムな摂動のどのような成分と関連するものかを理解する上で、ある一面からとはいえ、役立つであろう。

また、Y. R. Shen の教科書 (2.1 節) に出ているとおり、ランダムな摂動に対する密度行列の行列要素は

$$\left(\frac{\partial \rho_{nn'}}{\partial t} \right)_{relax} = -\Gamma_{nn'} \rho_{nn'}$$

とも定義され、通常の演算子の積に対する行列要素 $\sum_n \Gamma_{n,n} \rho_{n',n}$ ではないことに注意しよう。(この Γ_p は、本稿で使っている表現 $(1/2)(\Gamma_p + \Gamma_p)$ と物理的には全く同じものである。)

一方、緩和があるときの古典論では、単振動にともなう変位の時間的な挙動が (1.1b) 式の強制項(つまり右辺)をゼロと置いて解くことから求められ、時間に依存する部分は下式の形になる。

$$e^{-\gamma t} \cos(\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \cdot t) \tag{1.10}$$

(1.9) 式と (1.10) 式は同一の現象を示すはずであるとして古典論と量子論の対応関係をさぐると、定常的な応答と過渡応答との両方で、古典論と量子論の間には、

$$\gamma \leftrightarrow \Gamma_{ng} \tag{1.11}$$

および

$$\omega_0^2 \leftrightarrow \Gamma_{ng}^2 + \omega_{ng}^2 \tag{1.12}$$

の対応関係が成り立っている事がわかる。

次に、緩和が入るときの共鳴周波数(最大振幅を与える周波数)を見てみよう。量子論の式 (1.4) 式の分母の絶対値が最小となるのは、

$$\omega^2 = (\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2) - 2\Gamma_{ng}^2 \tag{1.13}$$

のときである。これに対して、古典論で求めた周波数応答は下式で与えられて、

$$\left[\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] \tag{1.14}$$

この式で与えられる関数の絶対値を最大にする ω は、

$$\omega^2 = \omega_0^2 - 2\gamma^2 \tag{1.15}$$

である。ここでも、たとえば (1.15) 式に対して (1.11) 式と (1.12) 式の置き換えをすれば、両者が同じになる。つまり、量子論でも古典論でも、最大振幅の位置は緩和がないときの遷移もしくは固有周波数から低い方にずれる。なお、後に示す「近共鳴の近似、つまり $\omega \approx \omega_0 : \omega + \omega_0 \rightarrow 2\omega_0$ 」では、応答関数を

$$\frac{1}{(\omega - \omega_0) - i\gamma}$$

あるいはその複素共役という形で表す。そのときには、分母の虚数部に変数 ω が含まれないため、「最大振幅の位置」即ち共鳴周波数は分母を純虚数にする位置、すなわち $\omega = \omega_0$ である。

要するに、古典論と量子論の差は、緩和があっても無摂動ハミルトニアンエネルギー差で決まる共鳴周波数を保持しようとするか否か、(つまり、共鳴分母の実数部が $\omega^2 - \omega_0^2$ のままでいるか $\omega^2 - (\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2)$ になるか)の違いにあるような気がする。[廣瀬メモ：外部電場という強制振動がないときに、古典論の振動数は $\sqrt{\omega^2 - \gamma^2}$ となるのに対して、量子論では ω_{ng}^2 のままである。この

ことを混同した話になっているのかも知れない。] $\gamma \rightarrow \Gamma_{ng}$ とした上で $\omega_0 \rightarrow \sqrt{\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2}$ とすれば、量子論と古典論で時間的な挙動も周波数軸上での応答も一致する。通常は、緩和時間の逆数が中心周波数に比べてずっと小さい時しか考えないから、気にしないのも手ではある。本稿では、量子論の式から古典論の式に戻るときに、この関係を覚えておいて使うことにする。

もうひとつ気がつく点は(実は差がない、というのが結論だが)、見かけの上では量子論と古典論で減衰定数に差があるということである。即ち、古典論の運動方程式に出てくる減衰定数は、2階微分方程式である(1.1b)式で見てとれるように、速度 $\frac{dx}{dt}$ の係数 2γ として定義されている。一方、[廣瀬メモ]に記したとおり、量子論の運動方程式における減衰定数 Γ_{ng} は密度行列の発展方程式(リュービル方程式)

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] - \frac{1}{2} (\Gamma\rho + \rho\Gamma)$$

の行列要素、つまり、密度演算子の行列要素 ρ_{ng} に関する連立1階微分方程式において ρ_{ng} の係数 Γ_{ng} として現れるものである。古典力学の変位に対応する量子論の物理量は $\text{Tr}[\rho x]$ であるが、前者が $e^{-\gamma t} \cos(\sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \cdot t)$ というように減衰定数 γ を見せることと、後者の減衰定数が Γ_{ng} であることを比較すると、実は $\gamma \cong \Gamma_{ng}$ と考えて良いはずである。

出発点の分極率の式

上で見たとおり、古典論の式と量子論の式の間には大きな差はない。よって、以下の議論の出発点として、分子分極率(分子分極と電場強度の比、つまり応答。分子当たりの電気感受率)を

$$\alpha(\omega) = \alpha_e + \alpha_v \frac{-2\omega_{ng}}{\omega^2 - \omega_{ng}^2 - \Gamma_{ng}^2 + 2i\omega\Gamma_{ng}} \quad (1.16)$$

と置く。この式を導出するには、(1.4)式のように計算してから(1.3)式の総和を実行する。そのとき、入射光の周波数 ω が掃引されてもほとんど変化しない項は定数項としてまとめる。我々の興味は赤外光に対する応答(分極率)の共鳴、即ち振動遷移との共鳴を見ることであるから、定数項と共鳴項に添え字に“e”と“v”を付けた(eは電子項、vは振動項のつもりであるが、この分類基準につ

いては後でもう一度触れる)。古典論に対応させるときには、 $\sqrt{\omega_{ng}^2 + \Gamma_{ng}^2} \rightarrow \omega_0, \Gamma_{ng} \rightarrow \gamma$ と置きかえる。

(1.16)式の変形を続けると、下のようになる。

$$\begin{aligned}
\alpha(\omega) &= \alpha_e + \alpha_v \frac{-2\omega_{ng}}{\omega^2 - \omega_0^2 + 2i\omega\gamma} = \alpha_e + \alpha_v \frac{2\omega_{ng}}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} \\
&= \alpha_e + \frac{\alpha_v \times 2\omega_{ng}}{\omega_0^2 \left[1 - (\omega/\omega_0)^2 - 2i(\omega/\omega_0)(\gamma/\omega_0) \right]} \\
&= \alpha_e + \frac{\alpha_v \times 2\omega_{ng}/\omega_0^2}{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2 - 2i(\omega/\omega_0)(\gamma/\omega_0) \right]} \\
&= \alpha_e + \frac{\alpha_v \times 2\omega_{ng}/\omega_0^2}{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2 - 2i(\omega/\omega_0)(\gamma/\omega_0) \right]} \\
&= \alpha_e + \frac{\tilde{\alpha}_v}{1 - (\omega/\omega_0)^2 - i\tilde{\gamma}(\omega/\omega_0)}
\end{aligned} \tag{1.17}$$

最後の式では $\alpha_v \times 2\omega_{ng}/\omega_0^2 \rightarrow \tilde{\alpha}_v$ と $2\gamma/\omega_0 \rightarrow \tilde{\gamma}$ の置き換えがされていること、共鳴周波数で規格化されていること、及び緩和定数が変位の振幅減衰定数の2倍になっていることに注意する必要がある。この置き換えをした形が文献にときどき出てくる。

共鳴項と非共鳴項

(1.3) 式の和を取って (1.16) 式に至る過程で、(1.3) 式の総和の中の第2項のうちで、 ω を変化させていくときに特定の g と n の組み合わせで「共鳴」する項を、共鳴しないその他の項（第1項も第2項の他の項も）から区別した。このように、入射電磁波と共鳴する項、即ち $\omega - \omega_{ng}$ がゼロになるような項を「共鳴項」と呼び、残りをまとめて「非共鳴項」とよぶ。（ただし、 Γ が大きい遷移があると、スペクトル線の裾の方で共鳴を感じることになる。）振動状態間の遷移との共鳴が主に現れる赤外線吸収を議論しているときは、可視あるいは紫外域にある電子遷移が通常は非共鳴である。非共鳴項を「電子項」と簡略化して言う事もあるが、そのときは「感受率の中の電子遷移による部分」という意味である。分光学で「電子項」という用語は、電子状態あるいはそのエネルギー固有状態がからんだ項を指すことに注意しよう。

「共鳴項だけに注目した議論をする」というときに、(1.2a) 式の右辺あるいは (1.3) 式の右辺の第2項だけについて議論する場合と、第1項と第2項の和を取って (1.2b) 式や (1.4) 式の形にしたもので議論する場合がある。この2つには近似の程度に違いがあるので、どちらの議論をしているのか知らないでいると面食らうことがある。(1.2a) 式の右辺および (1.3) 式の右辺の第1項は、周波数が負にならない限り分母がゼロになる事はない。しかし、第2項は周波数を変化させるとどこかで分子の遷移と共鳴する項である。その意味で第1項と第2項には本質的な違いがある。本稿で「共鳴項だけに注目する」というときには、「第1項を無視する」ことを意味しており、さらに、第2項の中身のうちでも周波数的に実際に共鳴する項だけを取り出して、（他の項は、「それが共鳴になったときに考える」ことにして）「非共鳴項」に含めてしまうことにする。なお、(1.2a) 式で表される古典論の表式にはこの様な区別が存在しない。

共鳴項だけを取り出す近似の精度

共鳴項とは、(1.3) 式の右辺に含まれる項のうちで、分母の実数部が入射電磁波と遷移周波数の差になっており、しかも想定している条件下ではその差がゼロに近くなるものことである。入射電磁波の周波数と遷移周波数が互いに近いなら、共鳴項が圧倒的に大きな値を持つ。赤外光から可視光では周波数が 10^{14} Hz ~ 10^{15} Hz であることを考えると、たとえ共鳴項の周波数差(非共鳴の程度)が 100 cm^{-1}

$= 100 \times 30 \times 10^9 \text{ Hz} = 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$ であったとしても、共鳴項の値は非共鳴項より 2 桁以上大きい。それゆえ、共鳴項だけを取り上げれば十分である場合がほとんどである。（電子遷移の遷移確率は振動遷移の遷移確率よりはるかに大きいので、非共鳴項の主役は電子遷移がからんでる場合がほとんどである。）

共鳴項だけを取り出す近似の意味

上で記した近似（回転波近似）を用いたときに無視されることになるのはどのような現象なのかを考察する際には、量子論的な導き方が何をしているかを考えるとわかりやすい。(1.3) 式を導くときの道筋を見ると、コヒーレントな光と相互作用している系の運動を表現する量子力学的な式（マスター方程式、Maxwell-Schrodinger 方程式といわれる）をもとにして、系が特定のエネルギー状態にある確率や、電磁波によって系に誘起される双極子モーメントを求めている。そして、これらの量の時間変化を表す式は、 $(\omega - \omega_0)$ の周波数で振動する成分と $(\omega + \omega_0)$ の周波数で振動する成分から成っている。そのうちで、 $(\omega + \omega_0)$ の周波数で振動する成分は極めて早く正負を繰り返すため、「 $(\omega - \omega_0)$ 振動の一周期にわたって平均をとる」とほとんどゼロになってしまう。ちょうど、「高速で回転している円盤の上で運動している物体の様子を見るときに、円盤に乗った観測者からは物体の運動だけがゆっくりと見え、クローズアップされて周囲の景色はぼやけてしまう」と似ている。このように、共鳴に近いときに大きな寄与を持つ $(\omega - \omega_0)$ で振動する項だけを取り上げる近似を**回転波近似**と呼ぶ。これが共鳴項だけを取り出す近似になる。

回転波近似を使って $(\omega - \omega_0)$ の作用だけをクローズアップする

$1 - (\omega / \omega_0) \approx 0$ と近似することによって、共鳴項、すなわち、 ω が変化して分母がゼロに近くなると大きな値を取り、しかも ω_0 をはさんで符号が変化する項だけがクローズアップされる。

$$\begin{aligned} \omega / \omega_0 &\approx 1 \\ 1 - (\omega / \omega_0)^2 &= (1 + \omega / \omega_0)(1 - \omega / \omega_0) \approx 2(1 - \omega / \omega_0) \end{aligned}$$

この近似を (1.17) 式にあてはめると、

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_e + \frac{\tilde{\alpha}_v / 2}{1 - (\omega / \omega_0) - i\tilde{\gamma} / 2} = \alpha_e + \frac{\omega_0 \times \tilde{\alpha}_v / 2}{\omega_0 - \omega - \omega_0 \times i\tilde{\gamma} / 2}$$

となる。ここで $\alpha_v \times 2\omega_{ng} / \omega_0^2 \rightarrow \tilde{\alpha}_v$ および $2\gamma / \omega_0 \rightarrow \tilde{\gamma}$ とする置き換えを思いだし、さらに $\omega_{ng} \approx \omega_0$ とし、「 \sim 」付きの記号をもとの記号に戻すと、

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_e + \frac{\alpha_v}{(\omega_0 - \omega) - i\gamma} \quad (1.18)$$

である。これはしばしば見受けられる表現であるが、まさに、(1.3) 式の第 2 項だけを抽出して振動共鳴項を与えた形なのである。

線形系の応答と非線形系の応答

外力に対する系の応答が線形であると仮定するなら（通常の反射スペクトルあるいは吸収スペクトルではこれで十分である）、線形応答を表す「古典的な調和振動子」のモデル (1.2a) 式を使えば足りる。一方、系の非線形応答が問題になるときは、最初から量子論的な導出を行うか、あるいは (1.2a) 式を出発点にして現象論的に非線形ポテンシャルを導入することになる。

たとえば、N. Bloembergen の歴史的教科書 "Nonlinear Optics" (Benjamin, 3rd Ed.:1977) の第 1 章では、電荷 e 、質量 m の粒子が原点から x だけ離れたところにおいて、フックの法則に従う力により周波数 ω_0 の共鳴周波数で振動する状況をまず考える。そして、系に非線形な応答を発生する力として $+Vx^2$ を運動方程式に加えて、外部から周波数 ω_1 で振動する電場と ω_2 で振動する電場を印加したとき起きる強制運動を扱っている。この方式を (1.1b) 式にあてはめると下のようになる。

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Vx^2 = \frac{2e}{m} \text{Re}[E_1 \exp(ik_1z - i\omega_1 t) + E_2 \exp(ik_2z - i\omega_2 t)] \quad (1.19)$$

同じ議論は、Y. R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics" (John Wiley & Sons, 1984) の 1.3 節でも展開されている。古典論の運動方程式に非線形項を導入していわゆるフーリエ・テーラー展開で解を求める道筋と、量子論的に扱った 2 準位系についてフーリエ・テーラー展開で解を求める道筋の間には非常に良い対応が見られ、そこで得られる結果も、最低次数の 1 次近似の範囲では、共鳴効果に対して同等の表現になる。(2 準位系の量子論では、運動方程式が「入れ子」になった連立方程式になるために、本質的に非線形現象が生じる。実は多準位系でも、調和系で無い限り同じことが起きるはずである。)

ここで注意しなければならないことは、量子力学で処理された 2 準位系は、非線形な応答(その結果として非線形光学効果が現れる)を本質的に内包している、ということである。それを理解するために、次のような考察をしてみよう。線形な応答(フックの法則に従う系を考えれば良い)をする系のポテンシャル関数は放物線関数であり、その様な系の運動に対するシュレーディンガー方程式の解は、エネルギー的に等間隔な無限個の固有状態を持つ。この系は多準位系なのである。ただし、固有状態を重み付きで重ね合わせてコヒーレント状態を作ると、入射光による摂動に対する行列要素が対角項しか持たないような状態を作ることが可能である。そしてこの状態は、「応答」を見る限りでは光の電場に関して線形な項しか含まない。即ち、この系の遷移に共鳴する光が入射すると、下準位から上準位に向かって階段を上るように遷移が起き、上にある準位ほど大きな振幅を持つから、全体の平均を取るとフックの法則に従う「伸び」を示すのである。それに対して 2 準位系では 2 準位の間でしか遷移が起きないので、入射光の強度がいくら強くなっても上準位のポピュレーションが上がるだけに過ぎない。2 準位系に対するマスター方程式(あるいは Maxwell-Schrödinger 方程式)は、非線形応答を内包していることが分かるだろう。別の言い方をすると、摂動のハミルトニアンは 2 準位についての非対角要素だけを持っているので、エネルギー固有値における摂動項は電場の 2 乗(以上)に比例することになる。このことが、非線形光学効果を考えるときの基本方程式の取り扱いに微妙な影を投げかけている。

共鳴項だけを取り出す回転波近似で捨てられたもの

回転波近似によって考慮外に置いたものは、線形分光においてはスペクトル線の裾の部分の形状に影響するだけであるからあまり気にしなくて良い。しかし、和周波発生という 2 次の非線形分光においては、和周波発生のスペクトル線の中心部分にも有意な効果を与えるので、場合によっては重要かもしれない。だが、このことについて、あまり真剣な議論がされている様子は無い。

1.3. 吸収と発光(線形の場合)

光が物質を通過する間に吸収あるいは増幅を受けて強度に変化が生じるとき(散乱は除外して考える)、もし物質の光学的な厚みが十分に薄ければ、その変化の大きさは分極率の虚数部分に比例する。それに対して、光の電場によって物質に誘起された分極が放出する光(自然放出光に対応する)の発

光強度は、分極率の 2 乗に比例する。光強度の変化及び発光の強度と分極の関係を議論する際には、まず単一の周波数の光について議論し、必要に応じて周波数の広がりを取り入れる操作に進む道筋が堅実である。

吸収・増幅の大きさは分極（振動双極子）の虚数部に比例する

このことを物理学のことばで表現すると、次のようになる。古典力学によれば、外力が物体になす仕事は、その力ベクトルと物体の移動を表すベクトルの内積として与えられる。

我々の系では、荷電粒子が電場と電荷の積で表される外力を受けて強制的に振動させられて、（電場によって生じる電荷分布の偏りが）双極子を形作っている。いま、電場が $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ と表されるとしよう。そして、電荷の変位が電場と同じ位相を持ち、 $x(t) = x_0 \cos(\omega t)$ と表されるとして、電場が正の向きを向いていて（電荷が正なら）外力も正方向にかかっている間、つまり ωt が $-\pi/2$ から $+\pi/2$ の間を考える。まず、 $-\pi/2$ から 0 までの間は、 $x(t)$ 即ち荷電粒子の変位は時間とともに増大するので、移動の方向は外力と同じく正となり、正の仕事を受ける。しかし、 0 から $+\pi/2$ の間は、電荷の移動方向が逆転して、外力と逆向きになるので、負の仕事を受ける（外部に対して仕事をする）。結局、外力が正方向をとる時間全体で見ると、電荷が受ける正味の仕事はゼロである。次の半周期についても同様に正味の仕事はゼロになる。

次に、電場の位相と変位の位相が 90 度ずれていて、 $x(t) = x_0 \cos(\omega t + \pi/2) = x_0 \sin(\omega t)$ であるとする。このときには、外力が正の向きを向いている間、つまり ωt が $-\pi/2$ から $+\pi/2$ の間全体にわたって、 $x(t)$ は増加して移動の方向は正である。よって、電荷が受ける正味の仕事は正である。また、外力の向きが負になっている次の半周期の間は移動方向も負になるので、このときも正味の仕事は正である。

電荷の変位が一般的に $x(t) = x_c \cos(\omega t) + x_s \sin(\omega t)$ と表されるときに電荷に対してなされる仕事は、変位の中の $x_s \sin(\omega t)$ という部分だけに由来する。複素表示を用い、変位を（実数であるから） $x(t) = \text{Re}[A_0 \exp(-i\omega t)]$ と書く場合を考えてみよう。 A_0 を複素数だとして、 $A_0 = x_c + ix_s$ とすると、

$$x(t) = \text{Re}\{(x_c + ix_s)[\cos(\omega t) - i\sin(\omega t)]\} = x_c \cos(\omega t) + x_s \sin(\omega t)$$

であるから、前の段落の議論を参照すると、 A_0 の虚数部分 x_s だけが一周にわたってもゼロにならない、すなわち、正味の仕事の授受に関係する量であることがわかる。

以上の結果を要約しておこう。電場 E と電荷 q を掛けたものが荷電粒子にかかる力になり、力と移動した距離の積 Eqx が、電場によってされる仕事になる。（厳密には、時々刻々移動の仕方が変化するから、微小時間ごとの仕事について時間積分を取らなければならない。） qx は分極（電気双極子）だから、複素表示を用いるときの言葉で表現すると、「振動電場のもとでは分極の虚数部分に比例した仕事になされる」ことになる。

もう少しきちんとした表現 (Bloembergen's textbook、1.3 節、3.1 節)

電磁気学によると、光の電場 E が物質に分極 P を作るとき、その分極を作るためになされる仕事（時間平均、単位体積当たり） W は、

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T [E(t) \frac{\partial P(t)}{\partial t}] dt \quad (1.20)$$

で与えられる。時間の関数として表した電場及び分極を周波数成分ごとに分けて（フーリエ成分に分けて）、周波数 ω の成分を下のように表すことにしよう。既に述べたように、このような計算のときに、 $\exp(+i\omega t)$ と $\exp(-i\omega t)$ のどちらに注目しているかを議論の全体にわたって統一する必要がある。なお本稿では、(1.3) 式あるいは (1.16) 式を使う段階で $\exp(-i\omega t)$ の項を採用した。

さて、電場と分極を下のように表そう。

$$\begin{aligned} E(\omega; t) &= E^0(\omega)[\exp(-i\omega t) + \exp(+i\omega t)], \\ P(\omega; t) &= P^0(\omega)\exp(-i\omega t) + P^0(\omega)^* \exp(+i\omega t) \\ &= [P^0(\omega) + P^0(\omega)^*]\cos\omega t + i[P^0(\omega) - P^0(\omega)^*]\sin\omega t \end{aligned} \quad (1.21)$$

$E(\omega; t)$ と $E^0(\omega)$ 及び $P(\omega; t)$ は実数であるが、 $P(\omega; t)$ が測定可能な量、つまり実数となるためには、 $P^0(\omega)^*$ と $P^0(\omega)$ は複素数で互いに複素共役の関係でなければならない。また、共鳴があるときの分極率は、共鳴周波数と入射電場の周波数の大小関係によって位相が遅れたり進んだりするが、その効果は $P^0(\omega)$ が複素数でなければ表現することができない。（「位相が遅れたり進んだりする」とは、電場の時間変化に比べて分極の変化の仕方が“後追い”になるか“先走り”になるかの違いを表すときの言い回しである。）

さて、

$$\partial P(\omega; t) / \partial t = -i\omega[P^0(\omega)\exp(-i\omega t) - P^0(\omega)^* \exp(+i\omega t)]$$

であるから、電荷になされる仕事は下ようになる。

$$W = -i\omega E^0(\omega)(1/T) \int_0^T dt \{ P^0(\omega)[\exp(-2i\omega t) + 1] - P^0(\omega)^* [\exp(+2i\omega t) + 1] \}$$

よって、一周期にわたる時間平均がゼロにならない成分は次のようになる。

$$\begin{aligned} W &= -i\omega E^0(\omega)[P^0(\omega) - P^0(\omega)^*] = \omega E^0(\omega) \text{Im}[P^0(\omega)] \\ &= \omega \text{Im}[\alpha(\omega)] |E^0(\omega)|^2 = \omega \text{Im}[\alpha(\omega)] I^0(\omega) \end{aligned} \quad (1.22)$$

(1.22) 式から、媒質による光の吸収が分極率の虚数部分に正比例することがわかる。複素平面上でいえば実数部と虚数部は互いに 90° 異なる方向に対応しているから、光電場 E に対して 90° 遅れたり進んだりしている P だけが吸収や放出に寄与することを意味している。

日常生活で言う「光が吸収される」とは、光がする仕事について取った無限に近い時間にわたる平均がマイナスになることに対応する。即ち、「物質に吸収され蓄積された光のエネルギーが」さらに「熱の形で緩和してしまって、コヒーレントな形では回収が不可能になった」状態までを込みで言う。緩和がなければ、 $\alpha(\omega)$ に虚数部が存在しないので、物質によって一旦吸収された光は再びコヒーレントに放出される。吸収と放出の繰り返しのサイクルをラビ周波数と呼ぶ。

発光強度は分極率の 2 乗に比例する

アンテナに振動電流が流れると電波が出るのは、電流のキャリアである荷電粒子が単振動するので、その電荷が作る電場の大きさが振動するからである。従って、電波の強さは単振動する荷電粒子が持っている力学的なエネルギーに比例するであろう。荷電粒子の運動エネルギーは $mv^2/2$ で、ポテンシャルエネルギーは $kx^2/2$ である。振幅の 2 乗、あるいは速度の 2 乗に比例した強さの電波が出る

ことが、このようにして説明される。

もう少し電磁気学的な表現をすると、次のようになる。試料からの発光を観測するということは、「周波数 ω で振動する分極が観測点に作る電場のエネルギーを検出する」ということである。この電場の振幅は分極の大きさに比例する。一方、実際に観測する量である光のエネルギーは電場の 2 乗に比例する。よって、観測するのは分極の 2 乗、よって分極率の 2 乗に比例する量になる。

共鳴スペクトルの中心

吸収スペクトルにおけるスペクトル線のピーク位置は、 $Im[P^0(\omega)]$ が極大（または極小）を取る位置になる。これに対して、発光スペクトルにおけるスペクトル線のピーク位置は $|P^0(\omega)|^2$ が極大を取る位置になる。発光スペクトルのピーク位置は非共鳴バックグラウンド項の大きさや近接するピークの影響を受けてしまうので、そのピーク位置（周波数）と吸収スペクトルのピーク位置（周波数）が必ずしも一致しないことに注意しなければならない。

1.4. 吸収と発光（非線形の場合）

非線形分極の周波数は（特殊な入射光の組合せ及び単一光による 4 波混合、6 波混合で起こりうる例外的なケースを除くと）入射光の周波数と異なっている。即ち、分極と同じ周波数で振動する外部電場は存在しない。よって (1.22) 式が使えないことになるが、場と媒質の間のエネルギーのやりとりが消えてしまうわけではない。たとえば SFG 過程を考えると、媒質は IR 光と VIS 光を吸収して UV 寄りの光を放出するし、逆過程であるパラメトリック過程では、UV 寄りの光が吸収されて IR 光と VIS 光が放出される。SFG 過程で IR 光 + VIS 光 → UV 光 の光変換が行なわれるときには、物質のコヒーレントな励起が仮想的に行なわれて実際の遷移は起こらない、という事実はコヒーレントな非線形光学過程に共通する点であり、実際に分子の遷移が起こる線形過程と基本的に相違する点である。このような場合の処方箋として、Bloembergen の教科書には、自由エネルギー関数を使った取扱い（第 1 章）と場を量子化する取扱い（第 2 章）が示されている。結論だけを言えば、「非線形分極を作ることで入射光から失われるエネルギーは、非線形分極率の虚数部に比例する。そして、非線形効果で生成する（媒質から場に放出される）光のエネルギーは分極率の 2 乗に比例する。」ということである。しかし、放出される光のエネルギーは入射光から供給されるという点では、これらの過程は通常の線形過程と同じである。線形過程であろうと非線形過程であろうと、「光電場が持つコヒーレントなエネルギーが、そのコヒーレンスを保ったまま物質系内のエネルギー形態になり、もし緩和過程がなければ、すぐそのあとでコヒーレントな光の放出が行なわれる」というプロセスが、光と物質の相互作用における本質的な過程なのである。

我々が観測する SFG スペクトルは、第 1 義的には SFG 分極をソースとする発光である。よって、

$$I^{\text{SFG}}(\omega_{\text{SF}}) \propto |\beta^{\text{SFG}}(\omega_{\text{SF}})|^2 \quad (1.23)$$

である。

SFG 分極は、もともになる VIS 光と IR 光のコヒーレンスを反映して、時間的・空間的にコヒーレントである。よって、放出される SFG 光も（その程度に）コヒーレントである。この SFG 光と他のコヒーレントな光を検出器（あるいは他の $\chi^{(2)}$ 物質）の上で混合すれば、周波数に違いがあるときにはヘテロダイン検波、同一の周波数のときにはホモダイン検波が可能である。この時には、SFG 光の電場振幅を E_S 、他方の光の電場振幅を E_L として、

$$|E_S + E_L|^2 = I_{\text{SFG}} + I_L + (E_S E_L^* + c.c.)$$

に比例する強度の光信号が検出される。 E_L が一定でかつ十分強ければ、括弧内の交差項は局部発振 E_L で増幅された SFG の振幅を与える。もし E_L と E_S の相対的な位相をしかるべき値に固定することができれば、SFG 分極の実数部と虚数部を別個に取り出すことも可能であろう。なお、非共鳴バックグラウンド SFG と共鳴 SFG が共存しているケースでの SFG 信号では、相対位相の制御は出来ていないながら、ホモサイン検出を行っていると言っても良い。逆に、非共鳴バックグラウンドを除去するような位相を選んで信号を見ることも可能であるような気がする。

最後に、SFG 分極が生成しているところに E_L が入射する実験で、相対位相の取りかたによって E_L が吸収されたり増幅されたりするか否かを考えてみよう。分極から発生する光 E_S と入射する光 E_L の干渉により、入射する E_L よりも振幅が大きい光が E_L と同じモードに出てくれば入射光の増幅、逆に振幅が減少すれば入射光の吸収が「見かけ上で」起きたことになる。しかし、 E_L が SFG 分極を生成したわけではないので、そのような表現には心理的に抵抗がある。ここで注意したいのは、線形応答の共鳴の裾が SFG 分極の振動数にかかっていれば（少なくとも α_c はそれである）、SFG 分極による光が線形感受率 $\alpha_c(\omega_{\text{SFG}})$ を介して線形分極を作るという点である。これは、SFG 分極が双極子相互作用に及ぼす影響の議論と深く関係する問題である。

2. 双極子—双極子相互作用

吸収スペクトル及び発光スペクトルを解釈する上で、分子あるいは媒質の分極が重要かつ有用であることを 1 章で示した。しかし、分子同士が近接している凝縮系、特に表面吸着種における分子の分極には、周囲の分子の分極や自身のイメージダイポールが作る電場による分極も無視することができない。スペクトルピークの位置やスペクトル形が、孤立した分子から観測されるものとは違って来るのである。表面吸着種の振動スペクトルが示す被覆率依存性にはこの効果が顕著に現れているケースが少なからずあり、理論的取扱いも何人かの研究者によって提示されている。例えば R. A. Hammaker et al., *Spectrochim. Acta* 21, 1295(1965); Crossley and King, *Surf. Sci.* 68, 528(1977); Scheffler, *Surf. Sci.* 81, 562 (1979) などに基本的な考え方が記されている。単結晶表面に吸着した分子のスペクトルに対する理論的取扱いを系統的かつ一般的な形で発展させたのは Persson と Ryberg による一連の研究である。*Phys. Rev. B*, 24, 6954 (1981) にはじまる一連の論文が、これに該当する。双極子が作る電場に関する事項を付録 A に、イメージチャージ、イメージダイポールに関する事項を付録 B ~ D に記し、Persson & Ryberg の処方に沿って話を進める。また、本稿を読み進む際に役立つと思われる数学公式と用語の意味を付録 E、付録 F にまとめた。

始めに、主要な概念を予め整理しておこう。

分子の内部の電荷の偏りを示す量、ダイポール

電氣的に中性な分子の内部に存在する電荷の偏りは、電気双極子（ダイポール）、電気四重極子（クアドロポール）、電気八重極子（オクタポール）、…… というふうに近似の程度を上げていく多重極子の重ね合わせ（多重極子展開）で表すことができる。（この多重極は、水素原子の p 軌道、d 軌道、f 軌道、… と同じ形をしていて、それぞれ 3 個、5 個、7 個、… の成分を持っている。）その第 1 項だけを取る近似が双極子近似で、分子内で「正の点電荷と負の点電荷が等量ずつ、左右に分かれて」存在する、と近似する。CO や H₂O のようにはじめから双極子がある分子は「永久双極子を持つ」と言う。H₂、CO₂、CH₄ は外部から電場が加わって始めて双極子が発生する分子である。

イメージダイポール

イメージチャージおよびイメージダイポールという概念は、金属や誘電体の表面に電荷（チャージ）および電気双極子（ダイポール）を置いたときに、金属内電荷や誘電体の分極が表面の電荷、双極子に及ぼす遮蔽効果を扱いやすい形で表すために使われる。基本的には、界面が平面の時にだけ有効な、仮想的なものである点に注意しなければならない。但し、金属では球面、楕円面、放物面のように鏡として働く曲面にも有効である（付録2参照）。

金属基板の内部では、電荷は自由に移動することができる。よって、基板表面の上に吸着した分子に電荷の偏りがあると、分子の正電荷の下には負電荷が寄ってくるし、分子の負電荷の下には正電荷が寄ってくる。その結果、基板内にも電荷の偏りが生じ、あたかも分子の電荷分布（双極子としよう）の鏡像（イメージ）が基板内にできたように見える。このように、基板内の電荷分布を1個の双極子で代表させたものがイメージダイポールと呼ばれるものである。一方、誘電体の表面に双極子が置かれると、基板を構成する分子がこのダイポールが作る電場によって分極する。実際には多数の基板分子がそれぞれの位置に応じた分極を示すのであるが、全体としての効果は（界面が平面の場合に限ると）やはり1個の双極子を基板の内部に置いたときの効果と等価になることが証明されている。（点電荷に対する証明が、J. D. Jackson, “*Classical Electrodynamics*” (John Wiley & Sons, 2nd Ed., 1975) の4.4節に示されている。）

双極子が界面に垂直に立っているときは、そのイメージダイポールも垂直に立っており、双極子の正電荷側（正極）が界面に近い側であればイメージ双極子では負電荷（負極）が界面に近い側にくる。このように、双極子とそのイメージダイポールでは、異符合の極同士が向き合う形となる。動きまわる電荷による遮蔽効果であることを考えれば当然であろう。一方、双極子が界面と平行に横たわっているときは、イメージも横たわるが、両者では異符合の電荷が界面をはさんで向き合う点は上と同じである。双極子は負極から正極に向けて矢印を付けるベクトルであるから、双極子ベクトルとそのイメージ双極子ベクトルの向きを見ると、配向が表面に垂直な場合には同じ向き、平行な場合には逆向きになる。（釘を棒磁石に近づけた時の釘の磁化のしかたと同じである。）

イメージダイポールの仮定を使って表現される遮蔽効果は、電場の緊張をやわらげるように働く。これは自然の掟を反映するものである。この緊張緩和の度合いはイメージダイポールの完全さの度合いに反映されているから、イメージダイポールが完全なものに近いときほど全系のエネルギーは低くなる。イメージダイポールを作っている吸着分子は、その電気的な安定化エネルギーの分だけ界面から脱離しにくいといえる。

吸着分子のダイポールが光電場で誘起される場合には、電荷の分布が非常な高速でゆすられる。よって、金属のように自由な電荷がある場合でも、その動きが光電場の振動の速さに完全に追従しきれない保証はない。追従しきれなくなって電荷分布の振動が後追いになる状況を「位相が遅れる」という。イメージダイポールも電荷の移動がもとになって作られる以上、実在金属ではもともとの分極の振動に対して位相が遅れる可能性がある。というわけで、照射する光の電場に対する位相の遅れは、まず分子が分極する段階と、続いて起こる基板内にイメージダイポールが作られる段階との2つの段階で生じ得る。

界面からどの程度の深さに、どのような位相の遅れで、どの程度にぼやけたイメージダイポールが発生するかを、計算だけで予測するのは非常に困難である。むしろ、測定対象の表面では「リアルダイポールとイメージダイポールがいっしょになって」どんな応答を示すのかを実験的に決めてしまう

方が良いだろう。

双極子—双極子相互作用

近接している双極子の間には電氣的な力が働く。この力のもととなる物理現象が双極子—双極子相互作用である。また、双極子を金属や誘電体の表面に置いたときにも力が働き、この力もイメージダイポールを想定してそれとの双極子—双極子相互作用と解釈することが出来る。即ち、「基板による遮蔽効果を考える」こと、「吸着分子が出す光電場は基板表面で反射されるが、この反射光がもとの吸着分子に及ぼす影響を考える」ことは、「イメージダイポールがもともとの吸着分子におよぼす電場を考える」と置き換えることができる。なお、ここで言う反射光こそが遮蔽効果の産物である。（ただし自由電子による反射を言っているので、屈折率が違う誘電体の界面における光の反射では状況が違う。）

基板上に多数の吸着種が並んでいるときには、近接する複数の分子が持つ双極子の間の相互作用を考えなければならなくなる。通常の凝縮系のスペクトルについては誘電体表面吸着種のスペクトルに関する議論で双極子-双極子相互作用というときには、このような相互作用をさすと考えて良い。この「面内双極子間の相互作用」が大きい場合のスペクトルは、スペクトル線のピーク位置や形、さらに吸収強度などが複雑な変化するので、吸収や発光のスペクトルを個別の分子という視点から安易に解釈することが出来なくなる。

面内双極子相互作用については、簡単な現象を積み上げることによって一般論を展開することはできる。しかし、「個別の試料系で具体的にどのようなスペクトルになるのか」をきちんと予測するためには、(双極子の配置のしかたに依存した議論になるため) そのつど適切な近似を導入して計算する必要がある。本稿では、まず基本的な考え方に対する理解を深める手だてとして、具体的な近似計算の方法の解説から始めよう。

2.1 荷電粒子の運動方程式

2.1.a. 外部電場で誘起される 1 個の古典的な双極子の運動方程式

1 章の冒頭で取り上げた調和振動子をモデルにして話を進めよう。簡単におさらいすると、質量 m 、バネ定数 κ 、摩擦係数 β の調和振動子を考えると、これに外力 $F(t)$ が働くときの運動方程式は下式で表される。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\kappa x - \beta \frac{dx}{dt} + F(t) \quad (2.1.1)$$

$\frac{\kappa}{m} = \omega_0^2$, $\frac{\beta}{m} = 2\gamma$, $\frac{F(t)}{m} = f(t)$ と書き直し、さらに、外力の正体が電荷 q にかかる電場 $E \cos(\omega t)$ によるものであるなら、

$$f(t) = \frac{qE}{m} \cos \omega t = \frac{qE}{m} \cdot \frac{\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)}{2} \quad (2.1.2)$$

であるから、出発点となる式として、

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = f(t) \quad (2.1.3)$$

を得る。このとき電場によって誘起された分極は電荷に変位を掛けたものであるから、(1.2a)、(1.2b) 式

で示したように、

$$p(t) = qx(t) = \frac{q^2 E}{2m} \left[\frac{\exp(i\omega t)}{\omega_o^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} + \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_o^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] \quad (2.1.4)$$

$$= \frac{q^2 E}{m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_o^2)^2 + (2\gamma\omega)^2} [(\omega^2 - \omega_o^2) \cos\omega t - (2\gamma\omega) \sin\omega t] \quad (2.1.5)$$

と表される。 $p(t)$ の中身のうちで $\exp(-i\omega t)$ に対応する部分だけ取り出して複素数で表示し、さらに、上の調和振動子の式が量子論による結果の共鳴項を 1 項だけ抽出したことに対応することを思い出し、残りの非共鳴項をすべて定数項とみなして α_c の形で付け加えると、下式が得られる。

$$p(t) = \alpha(\omega) E \exp(-i\omega t) \quad (2.1.6)$$

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v \omega_o^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\omega\omega_o \hat{\gamma}} = \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_o}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_o} + i\hat{\gamma}\right)} \quad (2.1.7)$$

(2.1.7) 式では、 $2\gamma \rightarrow \hat{\gamma}\omega_o$ と $\frac{q^2}{2m} \rightarrow \hat{\alpha}_v \omega_o^2$ のように記号を書き換えている。ここでさらに、 $\omega \sim \omega_o$ とする回転波近似を行うと、

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v \omega_o}{2(\omega_o - \omega) - i\omega_o \hat{\gamma}} = \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v \omega_o / 2}{(\omega_o - \omega) - i\omega_o \hat{\gamma} / 2} \quad (2.1.8)$$

$$\equiv \alpha_e + \frac{\alpha_v}{(\omega_o - \omega) - i\gamma} \quad (2.1.9)$$

$$\alpha_v \equiv \hat{\alpha}_v \omega_o / 2 = q^2 / (4m\omega_o), \quad (2.1.10)$$

などが得られる。なお、(2.1.9) 式は (1.17) 式と同じであり、(2.1.9) 式の γ は (2.1.3) 式の γ と同じである。

ここで、後の議論でも意味を持つことになるので、分極率のうちの共鳴項 (α_c を除いた部分) の挙動に関して重要な事項を列挙しておく。

- (1) 調和振動子が外部からの周期的な力を受けながら振動するときには、外力の振動周波数で振動する。
- (2) このときに、調和振動子の共振周波数そのものは外力の振幅によって変わらない。
- (3) 振動子の変位の位相と外力の振動の位相の違い (位相差) は、共鳴周波数と外力の周波数の大小関係に依存して変化する。即ち、
 - (3a) 外力の周波数が振動子の共振周波数よりも高いときには、振動子の位相は外力の位相から π だけ遅れる。*
 - (3b) 外力の周波数が共振周波数と等しいときには、位相が $\pi/2$ だけ遅れる。*
 - (3c) 外力の周波数が振動子の共振周波数よりも低いときには、振動子の位相が外力の位相に対して遅れることはない。*

これらの結論は、すべて (2.1.9) 式から読み取ることができる。特に (3) については、(2.1.9) 式の分母の周波数 ω を変化させたときの複素感受率の位相を読んだものである。(3) に記した内容は、P & R の論文を理解する上で有用な予備知識である。

*** (廣瀬注 : 「位相が遅れる、進む」とはどういうことか)**

外部からの周期的な働きかけによって起こる振動が、働きかけの振動から一定の時間遅れをもって後追いで振動するか、逆に先走って振動してしまうかを表す言い回しが、「位相が遅れる、進む」である。例えば、外力 $F_0 \cos(\omega t)$ による強制振動についてみると、外力が最大の時 ($\omega t = 0, 2\pi, \dots$) の時に変位がゼロで、時間が経って外力がゼロになったとき ($\omega t = \pi/2, 3\pi/2, \dots$) の変位が最大になる場合には、変位が $x(t) = x_0 \sin \omega t = x_0 \cos(\omega t - \pi/2)$ と表されるので、変位の位相は $\pi/2$ だけ遅れているという。同様にして、外力が最大の時と最小の時にそれぞれ変位が最小および最大になる場合には、 $x(t) = -x_0 \cos \omega t = x_0 \cos(\omega t - \pi)$ と表されるので、変位の位相は π だけ遅れていることになる。後追いの程度が中途半端な場合も含めた変位の式は、 $x(t) = x_0 \cos(\omega t - \delta)$ となる。この δ が位相遅れである。

ただ、(3a)、(3b)、(3c) における「位相が π だけ遅れる」「位相が $\pi/2$ だけ遅れる」「位相の遅れは無い」という表現は、もっとゆるい意味合いで使われることが多い。即ち、(a) 外力が極値を取る時刻と変位が極値を取る時刻がほぼ同じ場合については、両者の間で極大と極小の関係も変わらない場合(外力がプラスの時に変位もプラスである場合)を「位相の遅れは無い」と表現し、極大と極小の関係が逆転している場合(外力がプラスの時には変位がマイナスであるような場合)を「位相が π だけ遅れている」と表現する。また、(b) 外力が極値を取る時刻には変位が変曲点の近くになっているような場合で、外力が最大の時刻には変位が増加する方向にある場合を「位相が $\pi/2$ だけ遅れている」、減少する方向にある場合を「位相が $\pi/2$ だけ進んでいる」と表現する。

2.1.b. 外部電場で誘起された 2 個の古典的な双極子の間の相互作用 (運動方程式)

互いに平行な 2 個の双極子が d だけ離れている場合を考えよう。1 番目の双極子 $p_1 = q_1 x_1$ を作り出す変位 x_1 に対する運動方程式は、

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\kappa_1 x_1 - \beta_1 \frac{dx_1}{dt} + F_1(t) + C_{12} x_2 \tag{2.1.11}$$

と書ける。(2.1.1) 式との違いは右辺に双極子相互作用による力を表す項が付け加わったことであるが、この力は 2 番目の双極子 $p_2 = q_2 x_2$ が作り出す電場に 1 番目の双極子のもとになっている電荷 q_1 を掛けたものである。付録 A に記すように、2 つの双極子が同一面内にあって互いに平行なら、この電場は $\vec{E} = -\frac{\vec{p}_2}{d^3}$ なので、 $C_{12} x_2 = -q_1 E = -q_1 q_2 x_2 / d^3$ となり、 $C_{12} = -\frac{q_1 q_2}{d^3}$ と表される。当然のことながら、 $C_{12} = C_{21} = -C$ である (C として正の量を取る)。

この双極子間力を言葉で表すと次のようになる。双極子が周囲に作る電場ベクトルの電気力線は、双極子の正電荷から出て負電荷で終わる。* 基板表面に垂直に立っている双極子から生じる電場は、もう一つの双極子の位置では基板を貫く下向きのベクトルになる。よって、変位 x_2 が正のとき、変位 x_1 に加わる電場は負になり、 x_1 の正電荷に加わる力も負となる。

*** (廣瀬注 : 電気力線と電場ベクトル)**

電気力線は、(1) その接線ベクトルが電場ベクトルの方向と一致し、(2) 線の密度が電場の強さになる、と定義され、「正電荷から始まり負電荷で終わる」決して互いに交わることのない曲線の集まりである。(どちらか一方の電荷だけがある場合には、その電荷を中心として半径が無限に大きい球面を考え、そこに逆符号の電荷を一樣に分布させてやる。) 電気力線は等電位面と直交する。

簡単のために、2つの双極子の m 、 κ 、 β が同じであるとし、さらに外部電場がどちらの双極子の位置でも同じ強度と位相を持つとすると、相互作用している2個の分極の運動を表す運動方程式として下の二つの式が得られる。

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\kappa x_1 - \beta \frac{dx_1}{dt} + F(t) - Cx_2 \quad (2.1.12)$$

$$m \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\kappa x_2 - \beta \frac{dx_2}{dt} + F(t) - Cx_1 \quad (2.1.13)$$

(2.1.12) 式と (2.1.13) 式は、両方の式に変位 x_1 と x_2 が含まれる連立微分方程式である。そこで、3原子分子の分子振動を解析する際に基準振動モードを用いるのと同様に、 x_1 と x_2 の和と差を取って $x_+ = x_1 + x_2$ 、 $x_- = x_1 - x_2$ と置くと、(2.1.12) 式と (2.1.13) 式の和と差は、それぞれ x_+ と x_- だけで表される。

$$m \frac{d^2 x_+}{dt^2} = -(\kappa + C)x_+ - \beta \frac{dx_+}{dt} + 2F(t) \quad (2.1.14)$$

$$m \frac{d^2 x_-}{dt^2} = -(\kappa - C)x_- - \beta \frac{dx_-}{dt} \quad (2.1.15)$$

(2.1.14) 式と (2.1.15) 式は次のようなことを示している。

- (1) 2つの双極子が同じ向きに歩調をあわせて動いている状態と、互いに正反対の向きに歩調をあわせて動いている状態が、それぞれ単振動としてふるまう。(分子振動との対比では、CO₂分子のCO伸縮振動が対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の2つのモードになることに対応する。)
- (2) この2つの単振動の共鳴周波数は(緩和によるわずかなシフトを無視すれば)、下式で与えられる。

$$\sqrt{(\kappa + C)/m} \quad \text{と} \quad \sqrt{(\kappa - C)/m}$$

- (3) 個々の双極子が持つ共鳴周波数は $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ であるから、双極子相互作用をしている状態での2つの周波数と ω_0 の違いは、相互作用の大きさを表す $\sqrt{C/m}$ が十分小さいなら、 $\omega_0(C/\kappa)$ の程度である。そして、パラメーター C は双極子間の距離 d の関数であるが、双極子そのものの大きさ(電場で誘起されるから電場の大きさに比例する)は含まない。よって、外部からかける電場の大きさが変わっても、基準モードの周波数は変わらない。双極子の間の相互作用であるにもかかわらず、相互作用による周波数のずれは主として2つの双極子の間の距離だけで決まるというわけである。

- (4) (2.1.14) 式によって表される、双極子相互作用が無いときよりも高い周波数をもつ振動モード x_+ は、実際にかかっている外部電場の2倍の大きさの電場がかかっているかのような強制振動を受ける。これに対して、(2.1.15) 式で表される低い周波数をもつ振動モード x_- は、外部電場がかかっていないかのように振舞う。

- (5) このことは、外部からの光照射の効果を示すのは振動モード x_+ だけであることを意味する。よって、この系を外部から光吸収で観測すると、双極子相互作用がなかったとときの共鳴の位置 ω_0 から $(\omega_0/2)C/\kappa$ 程度高い周波数を持つ共鳴位置に、全部の吸収強度が集中した1本のピークとして現れる。

(4) と(5) の内容は興味深いですが、その理由は、振動モード x_+ では2つの振動子の変位が位相を揃えて

(in-phase で) 運動するので、外部電場との相互作用が両者に対して同じ符号で加わるのに対し、振動モード x_c では 2 つの振動子の変位が逆位相で互いに反対向きに (out-of-phase で) 振動するために、外部電場との相互作用が逆符号となり合わせると相殺してしまう。

次に、2 個の非等価な振動双極子が相互作用する場合にはこの議論がどのように変わるかを検討しよう。結論だけを言えば、この場合には次のことが言える。

- (1) やはり 2 個の基準振動モードが現れる。
- (2) 緩和がなければ、それぞれの共鳴周波数は下式のようになる。

$$\omega_{0\pm}^2 = \frac{m_1 + m_2}{2m_1m_2} \kappa \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{m_1 - m_2}{m_1m_2} \kappa\right)^2 + \left(2 \frac{C}{\sqrt{m_1m_2}}\right)^2} \quad (2.1.16)$$

(3) 垂直に立った双極子の面内相互作用に限って言えば、高い周波数の基準モードは 2 個が位相をそろえた振動、低い周波数の基準モードは互いが逆位相になった振動である。

(4) 高い周波数を持つ基準モードは、もともと (相互作用がなかったときに) 高い周波数を持っていた振動子の変位 (寄与) が大きく、他方の振動子の変位は小さい。低い周波数の基準モードではこの関係が逆になる。

(5) 高い周波数を持つ基準モードに共鳴する外部電場が入射すると、位相を揃えた振動が起きために、(低い周波数のモードよりも) 大きく応答し、吸収強度も大きくなる。

(6) 2 つの振動子の寄与が等価ではないために、低い方の基準モードでもある程度の吸収は起きる。

2.1.c 電場で誘起される 2 個の古典的な双極子の相互作用 (双極子間のキャッチボール)

注目する分子 A (下付きで分子種を示す) がサイト i にあるとする。外から加える電場 (吸着種がないときに表面に生じる電場) がサイト i でとる値を E_i とすると、分子が実際に感じている電場は、外場 E_i の他に、第 2 の分子 (分子種 B、サイト j にあるとする) の双極子 p_j がサイト i に作る電場 ($-U_{ij}p_j$) が付け加わる。よって、問題の分子に誘起される双極子は下式で与えられる。

$$p_i = \alpha_A[E_i - U_{ij}p_j] \quad (2.1.17a)$$

α_A は分子種 A の分極率である。また、 $U_{ij} = 1/|r_i - r_j|^3 = 1/d^3$ である。双極子場にマイナス符号が付いているのは、サイト j で界面に対し上向きに立っている双極子が作る電場は、界面上のどんな場所でも下向きになることを表している。

第 2 の分子 (分子種 B) も、第 1 の分子 (分子種 A) の分極の影響を受けているという点で状況は同じであるから、

$$p_j = \alpha_B[E_j - U_{ji}p_i] \quad (2.1.17b)$$

上で、外部から入射した電場の j における値を E_j と書き、j における吸着種を分子種 B としている。明らかに $U_{ij} = U_{ji}$ だから、今後はこれを u と記す。

2 つの式から p_j を消去する。それには、

$$p_i = \alpha_A[E_i - u\alpha_B[E_j - up_i]]$$

$$= \alpha_A E_i - \alpha_A \alpha_B u E_j + \alpha_A \alpha_B u^2 p_i \quad (2.1.18)$$

より、

$$p_i = (\alpha_A E_i - \alpha_A \alpha_B u E_j)(1 - \alpha_A \alpha_B u^2)^{-1} \quad (2.1.19)$$

を得る。ここで、他の場合に考えたと同様に、サイト i とサイト j での外部電場が全く同じであるとして記号 E_i だけを残すと、下式が得られる。

$$\begin{aligned} p_i &= (\alpha_A - \alpha_A \alpha_B u) E_i (1 - \alpha_A \alpha_B u^2)^{-1} \\ &= \alpha_A E_i (1 - \alpha_B u)(1 - \alpha_A \alpha_B u^2)^{-1} \end{aligned} \quad (2.1.20)$$

ここで、2つのサイトの分子種および応答が同じときには、 $\alpha_A = \alpha_B$ と置いて、

$$\begin{aligned} p_i &= \alpha_A E_i (1 - \alpha_A u)(1 - \alpha_A^2 u^2)^{-1} \\ &= \alpha_A E_i (1 + \alpha_A u)^{-1} \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

となる。

2個の分子の分子種が異なるときには、異なる応答 α_A と α_B を持つ2個の双極子が相互作用していることになる。ここで、2個の双極子を加えたトータルの双極子は (2.1.20) 式より、

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 = [\alpha_A(1 - \alpha_B u) + \alpha_B(1 - \alpha_A u)](1 - \alpha_A \alpha_B u^2)^{-1} E_i \\ &= [(\alpha_A + \alpha_B) - 2\alpha_A \alpha_B u](1 - \alpha_A \alpha_B u^2)^{-1} E_i \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

である。一方、2つの同一分子種に誘起された双極子どうしが相互作用しているとき、2個の双極子を合わせたトータルの双極子は、(2.1.21) 式により、下式で表される。

$$\begin{aligned} P &= p_1 + p_2 = [\alpha_A(1 - \alpha_A u) + \alpha_A(1 - \alpha_A u)](1 - \alpha_A^2 u^2)^{-1} E_i \\ &= 2\alpha_A(1 - \alpha_A u)(1 - \alpha_A^2 u^2)^{-1} E_i \\ &= 2\alpha_A(1 + \alpha_A u)^{-1} E_i \end{aligned} \quad (2.1.23)$$

(2.1.23) 式は、入射電場に対する（実効的に分子1個あたりにした）応答が、相互作用の結果として α_A から下式で表されるものになったことを示している。

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A u} \quad (2.1.24)$$

(なお、上で得たものと見かけ上は殆ど同じ式が後で記す SCF (Self-consistent Field、自己無撞着場) モデルで現れるが、物理的内容において、この段落の議論は後に行う SCF や CPA (Coherent Potenshal Approximation、平均場近似の一種) の取り扱いとは何ら関係がないことに注意しておく。)

ここで得た結果を 2.1.a 節と 2.1.b 節の結果と対応させてやると、次のようになる。

2.1.a 節では、周波数 ω の光の照射によって誘起される分極が下式のようにになっている。

$$p(t) = qx(t) = \frac{q^2 E}{2m} \left[\frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_A^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] \quad (2.1.25)$$

よって、分子の応答は下のように表されることが示された。

$$\alpha_A = \frac{q^2}{2m} \left[\frac{1}{\omega_A^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega} \right] = \frac{\tilde{\alpha}_V}{1 - (\omega/\omega_A)^2 - i\tilde{\gamma}(\omega/\omega_A)} \quad (2.1.26)$$

$$\tilde{\alpha}_V = \frac{q^2}{2m\omega_A^2} \quad (2.1.27)$$

2.1.b 節では、運動方程式に双極子—双極子相互作用を取り込んだ計算を行った。相手方の双極子が作りだす電場を $E = q_2 x_2 / d^3 = -C_{12} x_2 / q_1 = C x_2 / q_1$ と表したので、 $E = C x_2 / q_1 = C(q_2 x_2) / (q_2 q_1) = C p_2 / (q_1 q_2) = u p_2$ としていることになる。よって、本節との対応は $i \leftrightarrow 1$ 、 $j \leftrightarrow 2$ である。また、 $q_1 = q_2 = q$ とすれば、 $u = C / q^2$ であるから、下式が成立する。

$$\tilde{\alpha}_V = \frac{q^2}{2m\omega_A^2} = \frac{C/u}{2m\omega_A^2} = \frac{C/u}{2\kappa} \quad (2.1.28)$$

実効的な分極率を (2.1.24) 式の形で表すときには、シフトした後の共鳴周波数を下の (2.1.29) 式で近似できることが、P & R の論文に示されている。

$$\Omega^2 = \omega_A^2 (1 + \tilde{\alpha}_V u) \quad (2.1.29)$$

今行っている議論では、2つの双極子だけを考慮して u を実空間の双極子相互作用の大きさとしている。よって、P & R の論文とは物理的な内容が全く違っている。しかし、形式的な議論だけを P & R の論文から拝借して、(2.1.28) 式を (2.1.29) 式に代入すると、

$$\Omega^2 = \omega_A^2 (1 + \tilde{\alpha}_V u) = \omega_A^2 \left(1 + \frac{C}{2\kappa}\right) \quad (2.1.30)$$

となるので、2.1.b 節での結果と本節の結果は数因子程度の差に収まっている。

上の例は、「自分（第1の双極子）と周囲（第2の双極子）が結局は同じ値をもつ」状況を、双極子が2個だけあるという特殊なケースについて考えたことになる。

多数の双極子が存在するときに重要な問題は、個々の双極子に対する周りの影響をいかにして取りこむかという方法論である。周囲に多数の双極子があるときにも、「注目する双極子にとってまわりの双極子はすべて平均的な値を等しくもつ双極子で、その影響下で（注目する双極子が）取る値も結局はまわりと同じになる」とする考え方が近似として許されるだろう。一種の SCF である。この考え方を双極子が2つしかない場合に当てはめてみると、(2.1.17a) 式、 $p_i = \alpha_A [E_i - U_{ij} p_j]$ の段階で、

$$p = \alpha_A [E_i - u p] \quad (2.1.17c)$$

と置けば、両辺の p が等しいとすることより、 $p + \alpha_A u p = (1 + \alpha_A u) p = \alpha_A E_i$ となり、結局、

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A u}$$

となる。(2.1.24) 式と全く同じ形であるから、この式も (2.1.24) 式と呼ぼう。

多数の双極子があるときにも、もし左右両辺を同じ p で書くように工夫できるなら、この考え方をあてはめることが出来る。実際、吸着分子が空間的に規則正しく配列しているときには、全ての双極子から成る系を基準振動（フォノンモード）に分解した上で、得られた基準振動についての関係式を作ると、まさに同じ形の式に到達する。（但し、形が (2.1.17c) 式と同じというだけで、意味は違っていることに注意する必要がある。）

同位体混合物のように、化学的性質が類似した分子種の混合物における双極子—双極子相互作用を考えたときには、(1) 平均化された応答を持つ（仮想的な）分子が均一に分布している環境を想定して(CPA)、(2) その中央に置く分子種については区別する、という手法が使われる。このような、「周りは平均的な値をとる均一な環境であるが注目する双極子の値は異なる」というケースを考えたときには、「最初から両辺が同じ」というスタイルに持ってくるのが不可能である。このようなときには「多重散乱に対する展開式」に対応する展開形式を利用する。

双極子が 2 つだけのときで言えば、

$$\begin{aligned} p_A &= \alpha_A [E_i - U_{Aj} p_j] = \alpha_A [E_i - U_{Aj} \alpha_j (E_j - U_{jA} p_A)] \\ &= \alpha_A \{ E_i - U_{Aj} \alpha_j [E_j - U_{jA} \alpha_A (E_i - U_{Aj} \dots)] \} \\ &= \alpha_A \{ E_i [1 + U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A + \dots + (U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A)^n] + (U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A)^{n+1} \alpha_A^n p_A \\ &\quad - U_{Aj} \alpha_j \{ E_j [1 + U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A + \dots + (U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A)^n] - (U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A)^{n+1} \alpha_j^n p_j \} \} \end{aligned}$$

のようにするのである。

即ち、それぞれの分子が入射光によって分極すると、他の分子の分極が自分の位置に作る電場によって分極の大きさが変化する。同時に、自分の分極は他の分子の位置に電場を誘起するのでその分だけ相手の分極を変えてしまう。この分極の変化がまた自分の位置の電場の変化として跳ね返ってくる、という風に、分極によって誘起される電場の影響は 2 個の分子の間で行ったり来たりしてキャッチボールの様相を呈する。つまり、散乱の次数がどんどん上がってゆくのである。そうすると、「相手（あるいは自分）の最終的な姿である右辺の最後の p_j 」が、多数回の散乱の結果 $(U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A)^{n+1} \alpha_j^n$ 倍されて「群衆の中に消えて行く」。だから、適当なところで打ち切っても近似として許される事もあるだろうし、最後の項に目をつぶって無限級数とみなせば、 $|U_{Aj} U_{jA} \alpha_j \alpha_A| < 1$ のときには収束して下のようになる ($U_{Aj} = U_{jA}$ である)。

$$p_A = [\alpha_A / (1 - U_{Aj}^2 \alpha_j \alpha_A)] (E_i - U_{Aj} \alpha_j E_j) \quad (2.1.31a)$$

同様にして、

$$p_j = [\alpha_j / (1 - U_{Aj}^2 \alpha_j \alpha_A)] (E_j - U_{Aj} \alpha_A E_i) \quad (2.1.31b)$$

ここに $U_{Aj}^2 \alpha_j \alpha_A$ が現れる理由は、1 往復を基本にして式を書いたからである。もし、注目する双極子から他の双極子への片道の作用を基本にして書けば、得られる式は (2.1.24) 式になる。

2.1.d 双極子相互作用をもつ系の基準振動モード

多原子分子の振動スペクトルを解析する手法として、複数の振動子が連結しているものとして系の基準モードを求める作業がよく知られている。この振動解析においては、その全エネルギー（もしくはハミルトニアン）を対角化する。現在のテーマにあてはめると、吸着分子が独立に振動しているなら、全エネルギーが

$$H = \sum_{r=f} [\frac{1}{2} m \dot{x}_r^2 + \frac{1}{2} k x_r^2 + (q x_r) E] \quad (2.1.32)$$

と表されて x_r ごとのエネルギーを集計したものになる。即ち、ハミルトニアンは既に対角化されている。しかし、双極子相互作用が入ってくると、双極子 — 双極子相互作用のエネルギー

$$H_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{r,s} (q x_r)(q x_s) \frac{1}{|r_r - r_s|^3} \quad (2.1.33)$$

が加わる。この項は変位 x_r と変位 x_s が互いに依存しあうようにする交差項である。(2.1.33) 式は x_r と x_s を足とする二次形式であり、吸着種が規則的に配列している限り対称行列が挟まった形であるから（要するに、 r と s が入れ替わっても上式に示してある項の値は変わらないから）、多原子分子のときと同じように対角化することができるはずである。

双極子—双極子相互作用に対しては、「最近接の双極子の間の相互作用だけを考える」という、簡単な近似法もある。双極子相互作用は吸着種間の距離の 3 乗に逆比例するから、吸着種間の距離が 2 倍になると双極子相互作用は 1/8 倍になる。一方、平面上の分布では、注目している双極子から距離 d のところにある双極子の数は d に正比例するので、中心にある双極子が受けるネットの相互作用は距離の 2 乗に逆比例し、上の例では 1/4 倍に減衰することになる。よって、粗い近似では隣り合う双極子の間の相互作用を考えるだけで十分である。こうすれば、双極子の間隔がすべて同じであるから、(2.31) 式の分母はいつも一定の d^3 になる。これは、タイトバインディングモデル（励起が隣のサイトにしかジャンプしないとすモデル）によるフォノンの計算と同じ近似である。

2.1.e 極めて多数の双極子が直線上に等間隔に分布するとき

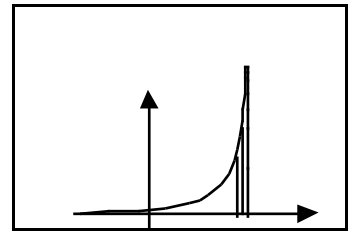
双極子 — 双極子相互作用のタイトバインディングモデル版では、隣り合う双極子の間にのみ有意な力が働らくと考える。エネルギーで言えば、系の位置エネルギーを座標ベクトルで挟む行列形式で表す時に、この行列の対角成分とその両隣りの成分だけがゼロでないということである。単一種の双極子が一次元の鎖を作っている系を考えてみよう。 N 個の双極子が直線上に等間隔に配置され、この直線と直交する方向にだけ変位することが出来るとして、これにタイトバインディングモデルをあてはめると、系の基準振動モードを簡単に計算することができる。その結果を簡単に説明しよう。

鎖の両端が固定されているとして、 N 個ある基準振動モードのうちの j 番目の基準振動モードに注目しよう。端から n 番目の双極子の変位は、 $\sin(jn\pi/N)$ に比例する ($j=1, \dots, N$)。 $j=1$ のモードは、もっとも高い振動数を持つとともに、全体がいっせいに同じ方向に変位するため（振幅は場所により異なる）、外部電場と最も強く相互作用する。 $j=2$ のモードは次に高い振動数を持つが、 $n=1 \sim N/2$ と、 $n=N/2 \sim N$ が互いに逆位相になるため、外部電場との相互作用は正味でゼロである。 $j=3$ のモー

ドでは全体の双極子の 2/3 が外界と正の相互作用を、残りの 1/3 が負の相互作用する。そのため、正味で 1/3 の双極子が外部電場と相互作用する。このように、外界との正味の相互作用の大きさは、高い振動数のモードから順に変化し、その大きさの変化は 1, 0, 1/3, 0.1/5, 0, 1/7, ... となる。一つおきにゼロが来ることと、ゼロでないモードでは大きさが逐次小さくなっていくことが特徴である。

このような系の吸収スペクトルを考えるには、さらに各モードがどんな共鳴エネルギーを持つかを考える必要がある。ここで念頭においたモデルでは、状態密度が $\sin^{-1}(\omega - \omega_*)$ という形になる。

これらを合わせると、右の図のような吸収スペクトルが予想される。横軸は周波数で、その原点を相互作用が無いときの共鳴周波数にとった。交代して現れる強度ゼロのモードは省略した。



2.1f 規則性が失われているとき

吸着サイトのすべてに分子が吸着しているわけではないときの厳密な取扱いはやさしくないが、どこをとっても平均値になっているという近似が許される場合には、平均場の理論を適用することができる。特に、CPA(coherent potential approximation) と呼ばれる平均場近似では、規則性のあるサイトのすべてに 2 種類の吸着種のどちらかが付いているが、どのサイトにどちらの種がつくかはランダムである、としたときの計算が可能である。よって、このうちの一方の吸着種の分極率をゼロにおくと、飽和被覆率でない状態で吸着をした状態に対する計算を行うことができる。

2.2 Scheffler の考え方 (イメージをつかむ)

2.1 節の内容に違和感を感じた読者、そして、後に続く記述が取っつきにくい読者のために、やや異なる視点から見た概念を記しておこう。この節の内容は、Scheffler の論文 (M. Scheffler, *Surf. Sci.*, **81**, 562(1975)) を廣瀬流に解釈した要約である。

固体の表面に分子が垂直に立っていると考え、外部からの光で照射された分子が持つ双極子モーメントを下式のように表す。(分子の位置を R_i 、光の周波数を ω とする)

$$p(R_i, \omega, t) = p_{st} + \alpha(\omega)E^{local}(R_i, \omega, t) \quad (2.2.1)$$

ここで、 p_{st} は分子 1 個が基板からの遮蔽を受けないとしたときに持つ静的な双極子モーメント、 $\alpha(\omega)$ は分子分極率 (2 原子分子では一般に分子軸に平行な成分が垂直な成分より大きい値を持つ)、 $E^{local}(R_i, \omega, t)$ は吸着サイト i にある分子にかかる微視的な電場 (分子自身の双極子モーメントが作る電場を除いたもの、局所場) である。入射光の電場を下のように置く。なお、1 章の流儀とは違って、以後では $\exp[+i\omega t]$ の係数に注目する。

$$E(r, \omega, t) = E^0 \exp[i(\omega t - k \cdot r)], \quad k = 2\pi/\lambda$$

分子の層を 1 層だけとすると、局所場 E^{local} は、入射光による外部電場 E と、まわりの分子が持つ双極子モーメントが分子の位置に作る誘起電場のベクトル和である。

界面の光が入射する側では、表面にあるすべての分子の振動ダイポールから出る電場が合わさったものが (さらに界面下の基板分子からの反射光と合わさって) 反射光になる。一方、光が透過する側では、この振動ダイポールからの場と基板だけのときの透過光の電場が合わさって実際の透過光の電

場を作っている。振動大ポールからの放射は、入射側と反射側の両方向に出るのである。

基板分子からの反射光は、外部から入射する電場とともに表面電場を形成する。そこで、注目する1個の分子が実際に感じる場 E^{local} を分類すると、入射光場と反射光場のベクトル和（表面電場） E_i 、分子が双極子モーメントを持つのでそのイメージダイポールが作る場 $E_i^{\text{own image}}$ 、まわりの分子の双極子モーメントが注目分子の位置に作る場 $E_i^{\text{other dipole}}$ 、そして、周囲の双極子モーメントのイメージダイポールが作る場 $E_i^{\text{other image}}$ を考えて、考えている分子を下付き i で表すと、下の式を得る。

$$E_i^{\text{local}} = E_i + E_i^{\text{own image}} + E_i^{\text{other dipole}} + E_i^{\text{other image}} \quad (2.2.2)$$

さて、分子双極子は面に垂直であるとみなし（この近似は Persson & Ryberg も採用しているが、傾いている場合への拡張も検討の余地がある。）、付録 A に記した結果を使って上の電場成分を簡単化する。その上で、すべてのダイポールは同じ大きさかつ同じ位相であるとする近似（長波長近似：波長に比べると分子間隔は十分小さいので、個々の分子に加わる外部光電場の振動の位相差は無視できるとしている）と (2.2.1) 式により、下式が得られる。

$$p(R_i, \omega, t) = p_{\text{st}}/[1 + \alpha(\omega)(S(\theta) - 1/4d^3)] + \alpha(\omega)E_j(R_i, \omega, t)/[1 + \alpha(\omega)(S(\theta) - 1/4d^3)] \quad (2.2.3)$$

$$S(\theta) = \sum_{k \neq i} 1/|R_k - R_i|^3 + 1/(|R_k - R_i|^2 + 4d^2)^{3/2} - 12d^2/(|R_k - R_i|^2 + 4d^2)^{5/2} \quad (2.2.4)$$

(2.2.3) 式右辺の第1項は、静的な双極子が変化することを示し、いわば表面の仕事関数が変わることと等価である。第2項は入射場と同じ周波数で振動するので、スペクトルを変える効果を持ち、下のように表すことができる。

$$p(\omega) = E_j^0(\omega)\alpha(\omega)/[1 + \alpha(\omega)(S(\theta) - 1/4d^3)] \quad (2.2.5)$$

IRAS（反射赤外分光一般を含めて）で観測するのは、表面から反射される赤外光の強度である。即ち、表面で直接（光学的な意味で）反射された電磁場と振動ダイポール及びそのイメージからの放射（far field）のベクトル和からなる電磁波の強度である。よって、測定される強度のうちで分極が起こるために生じる変化分 ΔR は、次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta R &= \langle [Re(r_p E^0 + E^{\text{dipole}} + E^{\text{images}})]^2 \rangle - \langle [Re(r_p E^0)]^2 \rangle \\ &= 2\langle Re(r_p E^0(\omega, t))(E^{\text{dipole}}(\omega, t) + E^{\text{images}}(\omega, t)) \rangle + \langle Re(\omega^{\text{dipole}}(\omega, t) + E^{\text{images}}(\omega, t))^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

但し、 $\langle \rangle$ は時間平均を、 $r_p E^0$ は裸の面からの反射光の電場を表す。双極子モーメント $p(R_i, \omega, t)$ 及びそのイメージが点 r に作る電場は下で与えられる。

$$-\{d^2/dt^2[p(R_i, \omega, t - |r - R_i|/c)]/(c^2|r - R_i|) + \{[d^2/dt^2[p(R_i, \omega, t - |r - R_i|/c)](r - R_i)](r - R_i)/(c^2|r - R_i|^3)\}$$

(2.2.6)式の右辺では第1項が圧倒的な寄与をするので、

$$\Delta R \sim n\omega^2[Re(p(\omega))Re(r_p) - Im(p(\omega))Im(r_p)]$$

ここで、グレイズ角 (grazing angle) 近傍では $Re(r_p) \sim 0$ であるから、

$$\Delta R \sim -n\omega^2 \text{Im}(p(\omega)) \text{Im}(r_p) \propto \text{Im}(p(\omega)) \quad (2.2.7)$$

を得る。(2.2.5) 式の下から (2.2.7) 式までの説明は、Scheffler の論文に記されている論法である。) さて、分子分極率を振動非共鳴項と振動共鳴項に分け、後者をローレンツ関数で表して次のように置いてみよう。

後で記すように、古典電磁気学で求められる減衰振動子の解は、下式とは微妙に違った表式になる。

$$\alpha(\omega) = \alpha_e + \alpha_v / [\omega - \omega_{ng} + i\Gamma] \quad (2.2.8)$$

ところで、分極を決める量である

$$\alpha(\omega) / [1 + \alpha(\omega)(S(\theta) - 1/4d^3)] = [1 / (S(\theta) - 1/4d^3)] \{ 1 - (S(\theta) - 1/4d^3) / [\alpha(\omega) + 1 / (S(\theta) - 1/4d^3)] \} \quad (2.2.9)$$

を計算すると、次のようになる。

$$\begin{aligned} & [1 / (1 + \alpha_e(S(\theta) - 1/4d^3))] \\ & \times \{ \alpha_e + [\alpha_v / (1 + \alpha_e(S(\theta) - 1/4d^3))] / [\omega - \omega_{ng} + \alpha_v(S(\theta) - 1/4d^3) / (1 + \alpha_e(S(\theta) - 1/4d^3)) + i\Gamma] \} \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

(2.2.8) 式で表される孤立分子の分極率 $\alpha(\omega)$ について、その虚数部だけを見れば $\omega = \omega_n$ で極大値を取る。しかし、絶対値の 2 乗が極大値を取る位置は、 α_e の影響があるために ω_n からずれる。双極子—双極子相互作用を受けたときの分極率の表式である (2.2.9) 式では、虚数部分だけでも極大値を取る周波数 ω が ω_n から $\alpha_v(S(\theta) - 1/4d^3) / (1 + \alpha_e(S(\theta) - 1/4d^3))$ だけずれている。このずれが、IRAS スペクトルで観測される (単一吸着種での) 双極子—双極子相互作用によるピークのずれである。被覆率依存性は $S(\theta)$ を通して入ってくる。一方、SFG スペクトルに現れる振動共鳴ピークの位置は、SFG 分極の 2 乗に極大値を与える周波数である。

2.3 Persson & Ryberg の取扱い - 1 (同一種の被覆率依存)

Persson と Ryberg は、吸着分子が規則的に並んだ表面について、吸収スペクトルに対する双極子—双極子相互作用の効果を定式化した (B. N. J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. B* 24, 6954(1981))。この理論では分子種の混合物が吸着している表面も対象になっており、これにひとひねり加えることによって、被覆率が 100 % 以下のときにも適用することができるようになっている。なぜなら、“双極子相互作用” 的には、2 種類の吸着種のうちの一方の分極率をゼロと置いてしまえば、その吸着サイトを空きサイトにするのと等価になるからである。

2.3 節から 2.5 節にかけては彼らの理論の要点を解説し、最後に、この理論が見落としている小さな問題点について 2.6 節で記す。

吸着分子の性質を次のようにモデル (描像) する。

- (1) 分子 1 個当たりの分極率 (分子分極率) は、分子が 1 個だけ吸着しているときと複数の分子が一面に吸着したときとで変わることはない。吸着によって分極が変化するのは、分子の位置における電場に、周囲の分極した分子からの電場がつけ加わるためである。

(2) (全面に分子が吸着した表面で)ある分子が周囲の分極から受ける電場は、「周囲の分子がすべて同じ平均的・実効的な分極を持っている」とみなして求める。そして、その分子に誘起される分極は周囲の分子の分極と同じ値を取るはずであるから、この条件を満たす値を(周波数ごとに)求める計算を、逐次近似法で繰り返す(SCF、自己無撞着場の手法)。

しかし、2.6節で詳しく記すが、「見落とし」かと疑われる点もある。それは、
 ・分子が1個だけ孤立して吸着しているときでも、双極子モーメントが誘起されると必ずそのイメージダイポール(own image)が生じる。従って、real dipole とその image dipole をセットにして考えなければならないはずであるが、P & R の論文ではこの点が明らかでない。むしろ、次の事実は、「自身のイメージとの相互作用は考えに入っていない」ことを示唆している。即ち、“論文に与えられている数値(格子構造、格子定数とイメージ面から分子までの距離)をそのまま使った計算によって”、論文の $U(q)$ と数値的に同一のものを得るためには、「(a) 注目する分子の真下にイメージは置かず、(b) 他の分子のイメージは勘定に入れる」必要がある。この「own image をネグレクトする」ことが正当化されるか否かはすぐには分からない。

P & R の理論のポイントは、次のようまとめることができる。

・逆格子空間の概念をうまく使って、離れ離れに分布している多数の双極子を、あたかも一つの双極子のように扱う道を拓いた。この手法は、SCF の計算をする際にきわめて有利になる。ただし、この手法が有効なのは、分子が並進対称性を持って規則的に分布している場合であり、分布がランダムな場合には、多重散乱の手法を使う逐次近似で SCF の式を完成させなければならない。

以下では、P & R が提示した手法の概略的を記す。

注目する分子の吸着サイトを i 、外場によって誘起される分極を p_i とし、周囲の分子の吸着サイトを j 、外場によって誘起される分極を p_j とする。(2.17a) 式との類推から、分極 p_i と周囲の分子の分極 p_j の関係は次のように置くことができる。

$$p_i = \alpha_A [E_i - \sum_{j \neq i} U_{ij} p_j] \quad (2.3.1)$$

ここで、 α_A は注目している分子種の分子分極率(下付き A, B で分子種を示す)、 U_{ij} はサイト j にいる分子の分極 p_j とそのイメージ p_j^* が(あわせて)サイト i に作る電場である。表面に吸着した分子はすべて同じの高さを取るから、位置ベクトルの差ベクトルは表面に平行である。よって、 p_i の垂直成分 p_{iz} と平行成分 p_{ix} が作る電場はそれぞれ下のようになる(付録 A 参照)。

$$-p_{iz}/|r_i - r_j|^3, +2p_{ix}/|r_i - r_j|^3 \quad (2.3.2)$$

上で、 r_i, r_j はそれぞれサイト i とサイト j の位置ベクトルである。

一方、2.3.e 節で述べるように、image dipole p_j^* に対してはベクトル $r_i - r_j$ が面に対して傾いている。よって、吸着分子の高さが隣の分子との距離に比べて無視できない限り、電場はこの様な簡単な式で表せない。しかし、P & R も含めて多くの論文では、この傾きを無視して議論が進められ、 U_{ij} がスカ

ラー量に取られている。即ち、 p_j 及びそのイメージ p_j^* が r_i に誘起する電場を、ひとまとめに $-U_{ij}p_j$ と表している。

これからが、P & R の論文で述べられている理論の要点である。

まず、分極と電場を逆格子空間 (q -空間) に射影して、下のようにフーリエ級数で表す。

$$\mathbf{p}_i = \sum_q \mathbf{p}_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - i\omega t), \quad \mathbf{E}_i = \sum_q \mathbf{E}_q \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - i\omega t) \quad (2.3.3)$$

$\exp(-i\omega t)$ 部分はすべてに共通する項であるから、以後では省略して議論を進める。一方、入射電場の位相が位置によって異なる効果は、無視しないで残す。この空間は、座標 q が長さの逆数の次元を持つので、しばしば波数空間と呼ばれる。また、 q にプランク定数を掛けると運動量の次元になるので、運動量空間と呼ぶこともある。このような呼び方をする場合には、通常の空間を「実空間」と呼ぶ。

まず、実空間での双極子の分布を表す基本式である(2.32)式を変換して、空間波数成分 (もしくは運動量) の線形結合として表す。(2.3.3) 式の $\exp(-i\omega t)$ 部分を省略して空間波数成分だけにしたもの

$$\mathbf{p}_i = \sum_q \mathbf{p}_q \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i], \quad \mathbf{E}_i = \sum_q \mathbf{E}_q \exp[i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{x}] \quad (2.3.4)$$

を(2.3.1) 式に代入すると、下式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_q \mathbf{p}_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} &= \alpha_A \left[\sum_q \mathbf{E}_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} - \sum_j U_{ij} \sum_q \mathbf{p}_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} \right] \\ &= \sum_q \alpha_A \left[\mathbf{E}_q - \sum_j U_{ij} \mathbf{p}_q \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j)] \right] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i} \end{aligned}$$

ここで、双極子相互作用を表す U_{ij} についても (2.3.3) 式に対応するフーリエ変換を行うと、そのフーリエ成分は、

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \sum_j U_{ij} \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j)] = \sum_j U_{ij} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \quad (2.3.5)$$

となり、上の式に代入すると、両辺の $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_i)$ の係数から、

$$\mathbf{p}_q = \alpha_A \left[\mathbf{E}_q - \tilde{U}(\mathbf{q}) \mathbf{p}_q \right], \quad (2.3.6)$$

を得る。この式は、同じ大きさの双極子が 2 個あるときの相互作用に対するものと形の上では同じである。しかし、実空間の話ではないのだから、空間的に分離できる 2 個の双極子があるというわけではない。

(2.3.6) 式が意味することを要約すると次のようになる。

(1) **右辺第 1 項**：波数成分 q を持つ電磁場によって誘起される双極子は、同じ波数成分 q を持って分布する。

(2) **右辺第 2 項**：その電場の影響で生じ、波数成分 q で空間的にコヒーレントな分布を持つ双極子群は、 q という波数 q の電磁場だけを発生させる。その電磁場は、双極子の向きとは逆方向に向いた電場として現れる。つまり、双極子相互作用の結果として現れる影響は、同じ波数成分 q しか持たないので、閉じている。

なお、これを SCF であるというのは正しくない。

p_q に対する式に書き直すと、下のようになる。

$$p_q = \frac{\alpha_A}{1 + \alpha_A \tilde{U}(q)} E_q \equiv \alpha_0(q, \omega) E_q \quad (2.3.7)$$

波数空間を使った議論は、(2.3.5) 式で定義した $U(q)$ が q だけの関数である限りにおいて、一般的に成立する。もし、 U_{ij} の値がサイト i やサイト j をどこに取るかによって違う時には、(2.3.5) 式で定義した $U(q)$ が q だけの関数ではなくなってしまう。このように、系が並進対称性を持たないときには、波数空間での議論は使えない。同一の分子種だけで表面が構成されていても、飽和被覆率以下で不規則にサイトが占有されていたり、飽和していても異種分子がランダムに並んでいたりすると、この議論をストレートには使えなくなってしまうことに注意しよう。

並進対称性がある系に話を戻そう。電磁場の波長は格子間隔よりはるかに長いので、表面のかなり広い範囲にわたって吸着分子は同じ位相の振動電場を感じるとみなして良い。このようなときには、スペクトルに寄与する主要なフーリエ成分は $q = 0$ であるから、 $U(0)$ だけに注目して計算すればよい。いま、面と垂直な双極子が平面上に分布しているとし、かつ、個々の孤立した吸着分子の分極率には振動共鳴項と非共鳴項の両方がふくまれていて下のように表せるとする (2.1.a 節を参照されたい)。

$$\alpha(\omega) \approx \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\omega_0 \hat{\gamma}} = \alpha_e + \frac{\hat{\alpha}_v}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_0} + i\hat{\gamma}\right)}$$

この系に対して、双極子相互作用が吸収スペクトルに与える変化を計算した結果は、次のような特徴を持っている。

(1) 分極率、従って反射・吸収スペクトルのピーク位置が下式のようにシフトする。

$$\omega_A \rightarrow \omega_A \sqrt{1 + \frac{\alpha_v \tilde{U}(0)}{1 + \alpha_e \tilde{U}(0)}} \approx \omega_A \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_v \tilde{U}(0)}{1 + \alpha_e \tilde{U}(0)} \right] \approx \omega_A \left[1 + \frac{1}{2} \alpha_v \tilde{U}(0) \right] \quad (2.3.8)$$

右辺で最初に行っている近似は、 $\alpha_v \tilde{U}(0) \ll 1$ 、次に加えている近似は $\alpha_e \tilde{U}(0) \ll 1$ である。なお、2.1. 節では、数式上の類似だけを利用してこの結果を引用した。

(2) スペクトル幅もしかるべく変化する。

(3) 面積強度も $\alpha_v U / (1 + \alpha_e U)^2$ に比例して変化する。 U は被覆率に依存するので、単一種が吸着した表面のスペクトルを解析する際には、 U の見積もりがポイントになる。(実際には、電子分光や TPD の結果等を参照して計算される。) なお、良く知られている Clausius-Mossotti の関係式は、バルクの分極率における双極子相互作用に対する補正式である。

2.4 Persson & Ryberg の取扱い - 2 (同位体混合物 Coherent Potential Approximation)

既に述べたが、Persson & Ryberg の理論の特長は、(1) 同一の分子が規則的に配置されているときには、「系の性質が任意の格子ベクトルに沿った並進移動に対して保たれる」という並進不変性を利用して逆格子空間を使い、(2) 赤外光を使った実験では、光子の運動量が極めて小さいので、 $q = 0$ のフーリエ成分だけを取り入れて、複雑な問題を上手に処理したことにある。この手法は、格子点が規則的に占有されているときには厳密に当てはまるが、同位体混合物が吸着した表面のように少数の異物がランダムに混じっている系、および被覆率が 1 に満たない表面には、そのまま当てはめることが出来ない。(同位体分子は、「化学的には同じだが共鳴周波数がわずかに違った異物」であるという意味で、結晶における格子欠陥ともちょっとちがう。)

本節では、P & R が提唱した取扱いを説明しよう。手法は、2.1.c 節で紹介した、「双極子モーメントの間の電場のキャッチボール」の考え方を一般化した多重散乱の方法で、双極子相互作用を取り入れるというものである。2 個の双極子では、「両方に分極が誘起されるために、相手を作る電場による分極を補正として加えなければならない。ところが、この補正した分は相手の分極も変えることになり、結局この繰り返しで、補正項は無限級数のように積み重なる。」ことを述べた。多数の分子が吸着している表面での双極子場の伝わりかたには、2 個の双極子の間で影響しあうものに加えて、(1) 隣に分極を変えるとそれが第 3 の分子に影響してから自分に戻ってくるもの、(2) さらに第 4 番目まで伝わってから戻ってくるもの、など、その経路にはさまざまな多角形があり得る。

この方法は、1950 年代? に合金の挙動を計算するために案出された、coherent potential approximation (CPA 近似) を利用する上でも都合のよい計算法である。

まず、「CPA としての想定」の範囲を確認すると、次のようになる。

- (1) サイト i に注目する分子を置き、分極率 α_i を与える。 α_i の値は、置かれる分子によって違える。すなわち、空きサイトではゼロであり、同位体種が吸着すると共鳴の位置が違っている。
- (2) 周囲のサイトへの吸着の仕方はランダムで、同位体種が吸着しているサイトあるいは空きサイトの分布は純粹に統計論的 (stochastic) である。

P & R が吸着表面に対して考えた CPA 近似では、次のように系をモデルする。

- (1) サイト i (位置ベクトルを r_i とし、分極率が違う分子種を順次置く) の周囲のサイトには、(実効的かつ仮想的に) 同一の「平均」分子 (分極が可能ななにものか) を規則的に配置する。これによって、周囲の環境を並進不変性すなわちポテンシャルの周期性が保たれた表面に置き換えてしまう。
- (2) 周囲のサイトに置く分子の分極率については、サイト i に置く分子が A であっても B であっても共通の値を取るように、セルフコンシステントな分極率を計算で求める。つまり、サイト i に分子 A を置いた場合と、B を置いた場合について、(a) 双極子相互作用を取り込んだ分極を別々に計算する。この時に、サイト i の分子にはその分子に固有の共鳴だけを持つ分極率を与えるが、周囲のサイトに

置く「平均分子」には、両方の分子種の共鳴が共存する分子分極率を持たせる。周波数を変えて計算を行うと、サイト i における分極のスペクトルに別の分子の共鳴も出てくる（分極率と分極の区別に注意すること）。次いで、(b) 分子種別に計算した分極を濃度比 $c_A:c_B$ ($c_A + c_B = 1$) について平均し、(c) その平均の結果がまわりの「平均」分極と同じになるまで、「平均分極率の値を少しずつ変えながら」計算を繰り返す。(d) 計算前後での値が満足が行く程度まで同じになったら、計算を終了する（ここまででセルフコンシステントになる）。実際の計算では、しかるべく見積もった初期値を与えて計算を始め、逐次近似法（iteration）で求める条件に収束させるという手法を用いる。“2つの分子の分極率は共鳴周波数だけが違う”とするモデルで計算した結果が、P & R の論文に記されている。

このようにして得られたスペクトルが、“CPA によるスペクトル”である。CPA によって求められた分極を p_A と p_B とするとき、「加重平均 $c_A p_A + c_B p_B$ が、平均分極子を r_i に置いて計算される分極 p に等しくなる」よう条件を付けるのだから、P & R の手法はある種の平均場近似であるといえる。（上で、 p_A と p_B は、分子 A、B を r_i に置いて、周囲の平均分極子との間のキャッチボールの結果をそれぞれに対して計算して得られたものである。）

この手法に従って行った計算の結果は、近接した振動バンドを持つ分子の混合物が吸着した表面の振動スペクトルに関して、次のような実験事実を半定量的に説明している。

- (1) 2本のスペクトル線の位置が混合比によって変化し、高波数側のピークと低波数側のピークは、どちらもそれを与える分子の濃度が下がるにつれて低波数に動く。ただ、その動きかたは濃度に対して線形ではなく、大きな変化が中間濃度の近くで起こる。また、高波数側に共鳴を持つ分子の濃度をゼロ濃度に向けて下げていくと、2本のピークは1点に収束しようとしているかに見える。
- (2) スペクトル強度の相対比は濃度比と大きく違い、高波数側のピークが圧倒的に強く見える。 ^{12}CO と ^{13}CO の混合物を Pd(110) に吸着させた表面では、 ^{12}CO の濃度がほぼ 30% のときに2本のピークが同じ高さを示す。

(以上の実験的な特徴は、M. W. Urban, "Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces", John Wiley & Sons, 1993, Sec. 2.4 にあげられている数枚の図に見て取ることが出来る。)

q 空間での双極子相互作用の数値計算・近似式、ブリルアンゾーンにわたる積分

具体的な計算にあたっては Q の計算がひとつのポイントになるが、P & R の論文には、 $c 2 \times 2$ CO/Cu(100) 表面について、 $U(q) = U_0[1 + A(q/q_0) + B(q/q_0)^2]$ と近似して行った計算が示されている。そこには、最近接 CO の間隔等を代入して得られた表式が下のように入力されている。

$$Q = \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - \frac{\xi}{1.2} \left[\ln\left(\frac{\xi - 0.2}{\xi + 1}\right) + \frac{1}{\xi} \ln\left(\frac{\zeta - 1}{\zeta + 1}\right) \right] \right\} \quad (2.4.1)$$

$$\xi = \frac{1}{\alpha U_0}, \quad \zeta = \sqrt{\frac{0.2 - \xi}{1.2}} \quad (2.4.2)$$

我々は、この式が $c 2 \times 2$ CO/Cu(100) 表面という特定の系に対して計算されたものであることに注意しなければならない。より一般的な式は、下式である。

$$Q = \frac{1}{\alpha} \left\{ 1 - \frac{\xi}{B} \left[\ln\left(\frac{\xi + 1 + A + B}{\xi + 1}\right) - \frac{A}{2B} \frac{1}{\xi} \ln\left(\frac{(\zeta - 1 - \frac{A}{2B})(\zeta + \frac{A}{2B})}{(\zeta + 1 + \frac{A}{2B})(\zeta - \frac{A}{2B})}\right) \right] \right\} \quad (2.4.3)$$

$$\xi = \frac{1}{\alpha U_0}, \quad \zeta = \sqrt{\frac{1}{B} \left(\frac{A^2}{4B} - 1 - \xi \right)} \quad (2.4.4)$$

(2.4.1) 式と (2.4.2) 式は、 $c 2 \times 2$ CO/Cu(100) 系において数値計算から求められる値、 $U_0 = 0.3 \text{ \AA}^{-3}$ 、 $A = -2.4$ 、 $B = 1.2$ を (2.4.3) 式と(2.4.4) 式に代入した結果なのである。(q に関して積分をする際に、再近接サイトの間の距離 $a = 3.6 \text{ \AA}$ で作られる正方形を等しい面積の円で置き換える [$\pi q_0^2 = (2\pi/a)^2$] 操作が入り、また、 $d = 0.8 \text{ \AA}$ としている。) 個別の系では、上のパラメーターの値がどうなるかを一応検討してかかることを忘れてならない。

また、我々(狩野による)は、Ni(111) の構造定数からあらたに計算を起こしてみた。結果の様子を見ると、ブリルアンゾーンの境界を円で置きかえる近似、および $U(q)$ を 2 次関数で置きかえる近似はそんなに悪くはない。また、さらに高次の要素を取り入れても、最終の SFG スペクトル形状にはあまり影響が無いようである。

(つけたり) P & R が行った計算の手順を記しておこう。

- (1) Cu(100)の逆格子胞は辺の長さが $2\pi/a$ の正方形であるがこれを半径 q_0 の円で置き換える。
- (2) $q = (1, 0)$ と $q = (1, 1)$ で $U(q)$ を計算して、上の近似式の係数 U_0 、 A 、 B を出す。
- (3) これらの値を $U/(1 + aU)$ の q に関する積分で得られる一般式にあてはめる。 x と z も積分の際に定義されるものである。

2.5 同一種・振動励起系への拡張

単一分子種が吸着している表面でも、振動励起が起こると、ホットバンド吸収のために共鳴周波数はずれる。さらに、吸収の裏返しである誘導放出が基底状態からの吸収と同じ位置で起こる。よって、励起分子の分極率は 2 つの共鳴項、即ち、ホットバンドを与える吸収共鳴項に加えて、基底状態分子の分極率と同じ周波数に、吸収に対するものとは逆符号の誘導放出共鳴項から成る。また、detailed balance (詳細つりあい、物理学辞典参照) により、励起される分子の数は全分子数の半分以下に抑えられる。

さて、ここで考えているケースに対しても、基本的には 2.4 節で説明した混合物吸着面の考え方を適用することができる。しかし、その際に用いる励起種の分極率には、誘導放出項という特殊な共鳴項を加えなければならない。即ち、分子 A (基底状態分子) の分極率は吸収の位置に単一の共鳴周波数を持つが、分子 B (振動励起分子) の分極率にはホットバンド周波数での吸収項と分子 A の吸収共鳴と同じ周波数での放出共鳴という 2 つの共鳴項が含まれるのである。

表面吸着種について、振動励起種の濃度によるホットバンド (基本バンドより低波数に来るのが通例である) の強度やピーク位置の変化を実験的に調べた例はない。しかし、P & R の理論に沿って予測しておくことは重要であろう。もし、ホットバンドの挙動が同位体混合物の低波数バンドと同じになるなら、かなり高い励起種濃度になるまでスペクトル線が見えないことになる。誘導放出項が吸収項とは逆の符号を取ることによって、「基本音」の高さが基底分子の濃度からの単純な見積りより低く押さえられるという効果がどう出るのか興味深い (ホットバンドからの intensity borrowing と誘導放出による intensity suppression のかねあい)。

2.6 own image との相互作用 (イメージダイポール—own image—とのキャッチボール)

分極が生じたときの自分自身のイメージとの相互作用の取扱いについて、P & R の理論には explicit に記されていない。後で記すように、物理的に不合理な結論が出てくるので、考えること自体に本質的な問題があるのかも知れない。しかし、まわりとの相互作用がなくてもこの効果は出てくるので、検討しておく価値がある。

イメージダイポールは仮想的なものであるが、リアルなダイポールの陰武者として必ず生じるものである。しかし、それ自身の分極率はないので、2.1 節の「2 個のダイポール間の相互作用」で使った

図式をそのままの形であてはめることはできない。

そこで、ダイポール p_A に対するイメージダイポールを kp_A とし、それが双極子の位置 r_i に作る電場を Xkp_A と置こう。そうすると、孤立したダイポール p_A がイメージとの相互作用を受けた状態では次のようになる。

$$p_A = \alpha_A \{ E_i [1 + Xk\alpha_A + \dots + (Xk\alpha_A)^n] + (Xk\alpha_A)^{n+1} p_A \} \quad (2.6.1)$$

よって、 $|Xk\alpha_A| < 1$ のときは、

$$p_A = [\alpha_A / (1 - Xk\alpha_A)] E_i \quad (2.6.2)$$

である。付録 A に示すように、理想金属の表面では、表面に垂直に立っている分極に対して $k = 1, X = 1/4d^3$ 、表面に平行な分極に対して $k = -1, X = -1/8d^3$ である。よって、

$$p_{A,z} = [\alpha_A / (1 - \alpha_A/4d^3)] E_i, \quad p_{A,r} = [\alpha_A / (1 - \alpha_A/8d^3)] E_i$$

となる。なお、誘電体表面では、面に垂直な分極に対して $k = -(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ 、 $X = +1/4d^3$ 、平行な分極に対して $k = +(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ 、 $X = -1/8d^3$ である。

ちなみに、 $\alpha_A = \alpha_c + \alpha_v / [\omega - \omega_A + i\gamma]$ と置いて (2.6.2) 式をいじってみると、

$$p_A(\omega) = (1/(1 - kX\alpha_c)) \{ \alpha_c + [\alpha_v / (1 - kX\alpha_c)] / [\omega - \omega_A - kX\alpha_c / (1 - kX\alpha_c) + i\gamma] \} E_i \quad (2.6.3)$$

となり、(1) 1 個の分子が表面に吸着するだけで、孤立していても、吸収ピークは $kX\alpha_c / (1 - kX\alpha_c)$ だけシフトする。(2) 振動の方向が表面に対して傾いているとき、分極のうちで (RAS では選択則により見えないが誘電体表面では見えるはずの) 表面に平行な成分による吸収ピークのシフトは垂直な成分によるピークのシフトの半分になり、ピーク強度の変化 ($kX\alpha_c / (1 - kX\alpha_c)^2$ に比例する) も違ってくる。ガラスの表面に吸着した分子が傾いているとき、分子の反射スペクトルは広がったり分裂したりするはずだ、ということになるが、なにかうさんくさい気もする。

次に、「多数の分子が吸着している場合の双極子相互作用」における定式化における自身のイメージによる効果を考えてみよう。

(2.3.1) 式に出てきた U_{ij} を素直に解釈すれば、サイト j にいる分子の分極 p_j 及びそのイメージ p_j^* が (あわせて) サイト i に作る電場である。ここで、付録 A に示した双極子モーメントおよびそのイメージが作る電場の式を参照する。今考えているケースでは、表面に吸着した分子の高さは皆同じである。(A.1a) 式を参照すると、リアルな双極子が作る電場については、右辺の位置ベクトルの差は表面に平行なベクトルになる。よって p_i の垂直成分 $p_{i,z}$ と平行成分 $p_{i,r}$ が作る電場はそれぞれ下のようになる。

$$-p_{i,z}/|r_i - r_j|^3, \quad +2p_{i,r}/|r_i - r_j|^3$$

上で、 r_i と r_j は、それぞれサイト i とサイト j の位置ベクトルである。

一方、image dipole p_j^* について考えると、ベクトル $r_i - r_j$ が表面に対して傾いている。従って、吸着分子の表面からの高さが分子の間隔に比べて無視できない限り、電場はこの様な簡単な式にはならない。しかし、P & R の論文では、 p_j と p_j^* のセットが r_i に作る電場は p_j 即ち E_j に平行であるとし

て議論を進め、 U_{ij} をスカラー量に取っている。即ち、 p_j 及びそのイメージ p_j^* が r_i に誘起する電場をまとめて $-U_{ij} p_j$ と表している。(この取扱いは吸着サイト間の距離が表面から吸着分子までの距離に比べて十分大きいときに許される近似である。ちなみに、再近接サイト間の距離に比べてイメージダイポールとダイポールとの距離は 1/10 程度であることも記憶しておく価値がある。)

この問題を考えるに当たっては、自分とイメージが 1 対になった組を、他の組からは孤立させて取り扱うことが必要が生じる。その後で、それぞれの対を実体として捉え、対と対の間に双極子相互作用を組み入れていくか、(自分のイメージは除き) 他の対の中身をばらばらにしてそれぞれとの相互作用を考えていくか、方針を立てる必要が出てくる。

2.7 まとめ

双極子—双極子相互作用は、金属表面に限らず誘電体表面でも起こることを示し、基礎となる定式を導いた。

この相互作用の特徴は、同じ結晶でも表面の種類によって、あるいは被覆率によって、ピーク位置やスペクトル強度が変化することが第 1 点、混合物ではピーク位置と強度が混合比に単純に正比例するのではなく、複雑に変化するというのが第 2 点、振動励起があるとホットバンドと基本音の変化がさらに複雑になりそうだということが第 3 点である。

3. SFG スペクトルにおける双極子—双極子相互作用

3.1 IRAS と違う点

IRAS および通常の反射スペクトルにおける議論の対象は、入射光によって誘起される分極の虚数部分について、その値が極大値を取る周波数や、値が極大値の半分になる周波数などである。これに対して SFG で議論するのは、可視光と赤外光の両方があるのはじめて誘起される非線形分極について、分極の 2 乗が極大値を取る周波数やピークの半値幅である。

SFG 分極のもとになる可視光と赤外光の局所電場は、それぞれが線形分極の双極子—双極子相互作用を受けるため、裸の表面での電場とは違ったものになる。SFG 分極も、一旦生成した後は線形の双極子—双極子相互作用を受ける。このように、表面には SFG に関与する 3 つの周波数すべてで振動する分極が存在するが、それぞれが受ける双極子—双極子相互作用には、下に列記するように違った側面が存在する。

- (1) 我々の実験では、入射する可視光の周波数が一定に保たれるので、可視光における分極率は一定であり分極も一定に保たれる。また、吸着分子や基板物質の電子遷移による吸収が無いときには、可視光における分極率は実数である。但し、金属の屈折率は、誘電体と違って導電率を持つために複素数(理想金属 = 完全導体では純虚数)である。しかも、短波長部では、実数部が無視できない大きさを持つ。そのために、反射光電場には入射光電場に対して位相の遅れが生じ、両者のベクトル和である表面電場によって誘起される分極の位相も複素数になる。
- (2) 赤外光による分極に対しては、IRAS や反射赤外分光のときと同じく振動共鳴を考慮した取扱いが必要である。しかし、吸収スペクトルと違って、赤外光の電場は SFG 分極の生成にかかわるだけである。分極の虚数部分だけを見てピーク位置やスペクトル幅を云々するのではない。赤外電場が振動共鳴の近傍で示す、振幅と位相(実部及び虚部の大きさと符号)の変化が SFG 光の電場にどのように反映するか、が注目するポイントになる。
- (3) SFG 分極の大きな特徴は、(a) その周波数の光が外から入射していないために、これまでに行っ

た計算で使った式： $p_i = \alpha_i(E_i - U_i p_j)$ の右辺第 1 項が存在しないということである。SFG 分極は赤外光の電場と可視光の電場の積から生じるのであるから、同じ周波数の入射光は存在しない。そのため、SFG 分極には外場によって誘起される項が含まれない。(b) 赤外光に対する線形分極率と同じく、SFG 感受率にも振動共鳴項が存在する。よって、双極子相互作用のキャッチボールの結果として、ピークの位置や強度・スペクトル幅が変わることはあり得る。

3.2 同一種の場合

入射光の周波数を ω_1, ω_2 とし、電場の大きさを E_1^{ext}, E_2^{ext} としよう。以後、周波数 ω_1 および ω_2 で振動する物理量には添え字 1, 2 を付け、SFG 周波数 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ で振動する物理量には添え字 3 を付けて区別する。さて、上で記した線形分極での双極子—双極子相互作用の計算から、サイト i に誘起されている分極の大きさ p_{i1} と p_{i2} は次のようになる。なお、注目するサイト i に吸着している分子種を A と仮定するが、それを表す添え字は省略する。なお、分子種を明示するときは α_{A1} などとする。

$$p_{i1} = \alpha_1 \left[E_{i1} - \sum_j U_{ij1} p_{j1} \right] \quad (3.1a)$$

$$p_{i2} = \alpha_2 \left[E_{i2} - \sum_j U_{ij2} p_{j2} \right] \quad (3.1b)$$

よって、サイト i の実効電場（双極子—双極子相互作用によって modify されたもの） $E_{i1}^{ext}, E_{i2}^{ext}$ は下のように表される。

$$E_{i1} = E_{i1}^{ext} - \sum_j U_{ij1} p_{j1} \quad (3.2a)$$

$$E_{i2} = E_{i2}^{ext} - \sum_k U_{ik2} p_{k2} \quad (3.2b)$$

一方、SFG 周波数で振動する電場 E_{i3} は、周囲にある SFG 分極から生成する電場だけである。

$$E_{i3} = -\sum_l U_{il3} p_{l3} \quad (3.3)$$

サイト i で生じる SFG 分極 p_{i3} —周波数 $\omega_1 + \omega_2$ で振動している— の中身は、上で与えられる 2 つの実効電場の積によって誘起される非線形分極とまわりの SFG 分極がサイト i に誘起する電場がもとになって生じる線形分極とが合わさったものである。

$$p_{i3} = \beta_3 E_{i1} E_{i2} + \alpha_3 E_{i3} \quad (3.4)$$

この式に (3.2a) 式、(3.2b) 式、(3.3) 式を代入すると、下式が得られる。

$$p_{i3} = \beta_3 \left(E_{i1}^{ext} - \sum_j U_{ij1} p_{j1} \right) \left(E_{i2}^{ext} - \sum_k U_{ik2} p_{k2} \right) + \alpha_3 \left(-\sum_l U_{il3} p_{l3} \right) \quad (3.5)$$

ここで 2 次元逆格子空間を参照してフーリエ成分で表すと、

$$n = 1, 2, 3 \text{ について } p_{i,n} = \sum_q p_{q,n} e^{i(qr_i - \omega t)}$$

$$m = 1, 2 \text{ について } E_{i,m}^{ext} = \sum_{q'} E_{q',m}^{ext} e^{i(q'r_i - \omega t)}$$

であるから、これらを (3.5) 式に代入すると下式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_q P_{q3} e^{i(qr_i - \omega_3 t)} &= \beta_3 \left(\sum_{q'} E_{q'1}^{ext} e^{i(q'r_i - \omega_1 t)} - \sum_j U_{ij} \sum_q P_{q1} e^{i(qr_j - \omega_1 t)} \right) \\ &\times \left(\sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q'r_i - \omega_2 t)} - \sum_k U_{ik} \sum_q P_{q2} e^{i(qr_k - \omega_2 t)} \right) + \alpha_3 \left(-\sum_l U_{il} \sum_q P_{q3} e^{i(qr_l - \omega_3 t)} \right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで、双極子相互作用のフーリエ成分 $U_q = \sum_j U_{ij} e^{-i(qr_i - qr_j)}$ を用いて式の変形を行う。(この量は以前に $\tilde{U}(q)$ と表記したものと全く同じである。また、電磁波の周波数には依存しないから、添え字 n が付かない。) j についての和と q についての和の順序を適宜入れ替えると、下式の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_j U_{ij} \sum_q P_{q1} e^{i(qr_j - \omega t)} &= \sum_q \sum_j U_{ij} e^{-i(qr_i - qr_j)} e^{+i(qr_i - qr_j)} P_{q1} e^{i(qr_j - \omega t)} \\ &= \sum_q \left(\sum_j U_{ij} e^{-i(qr_i - qr_j)} \right) P_{q1} e^{i(qr_i - \omega t)} = \sum_q U_q P_{q1} e^{i(qr_i - \omega t)} \end{aligned} \quad (3.7)$$

上式を考慮に入れ、さらに、 q' に関する 1 重和は q に関する 1 重和と同じものであることに注意して変形すると、下式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_q P_{q3} e^{i(qr_i - \omega_3 t)} &= \beta_3 \left(\sum_q E_{q1}^{ext} e^{i(qr_i - \omega_1 t)} - \sum_q U_q P_{q1} e^{i(qr_i - \omega_1 t)} \right) \\ &\times \left(\sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q'r_i - \omega_2 t)} - \sum_{q'} U_q P_{q'2} e^{i(q'r_i - \omega_2 t)} \right) + \alpha_3 \left(-\sum_q U_q P_{q3} e^{i(qr_i - \omega_3 t)} \right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ であるから、共通因子の時間部分を両辺から除けば下式が得られる。

$$\begin{aligned} \sum_q P_{q3} e^{i(qr_i)} &= \beta_3 \left[\sum_q E_{q1}^{ext} e^{i(qr_i)} \cdot \sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q'r_i)} - \sum_q E_{q1}^{ext} e^{i(qr_i)} \cdot \sum_{q'} U_q P_{q'2} e^{i(q'r_i)} \right. \\ &\left. - \sum_q U_q P_{q1} e^{i(qr_i)} \cdot \sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q'r_i)} + \sum_q U_q P_{q1} e^{i(qr_i)} \cdot \sum_{q'} U_q P_{q'2} e^{i(q'r_i)} \right] \\ &+ \alpha_3 \left(-\sum_q U_q P_{q3} e^{i(qr_i)} \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

両辺の $e^{i(qr_i)}$ の係数、即ち同じ空間波数成分の振幅を比べると、下の関係式を得る。

$$P_{q_0,3} = \beta_3 \left[\begin{aligned} &E_{q_0,1}^{ext} e^{i(q_0 r_i)} \cdot \sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q' r_i)} - E_{q_0,1}^{ext} e^{i(q_0 r_i)} \sum_{q'} U_q P_{q'2} e^{i(q' r_i)} \\ &- U_{q_0} P_{q_0,1} e^{i(q_0 r_i)} \sum_{q'} E_{q'2}^{ext} e^{i(q' r_i)} + U_{q_0} P_{q_0,1} e^{i(q_0 r_i)} \cdot \sum_{q'} U_q P_{q'2} e^{i(q' r_i)} \end{aligned} \right] + \alpha_3 \left(-U_{q_0} P_{q_0,3} e^{i(q_0 r_i)} \right) \quad (3.10)$$

上のやりかたは、「異なる周波数の振動成分は互いに直交する。よって、両辺に $\exp[-iq_0 r_i]$ を掛けて q に関する和を取ったもの (有限個の基底で書いた「 δ 関数の有限版」を掛けて積分した事になる) は、 \exp の指数部分(argument) がゼロとなるときだけ値が残る。」という事実を反映している。

一般式はここまでにして、実際に則した議論の入ろう。まず、入射電磁波の空間波数 q がほとんどゼロであることを思い出すと、 $e^{i(qr_i)} \approx e^{i(q'r_i)} \approx 1$ と置いて、下式が得られる。

$$p_{03} = \beta_3 [E^{ext}_{01} \cdot E^{ext}_{02} - E^{ext}_{01} U_0 p_{02} - U_0 p_{01} E^{ext}_{02} + U_0 p_{01} \cdot U_0 p_{02}] + \alpha_3 (-U_0 p_{03}) \quad (3.11)$$

E や p における空間波数の添え字「0」を省略してこの式を並べ変えると、

$$\begin{aligned} p_3 + \alpha_3 (U_0 p_3) &= [1 + \alpha_3 U_0] p_3 \\ &= \beta_3 [E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 - E^{ext}_1 U_0 p_2 - U_0 p_1 E^{ext}_2 + U_0 p_1 \cdot U_0 p_2] \end{aligned} \quad (3.12)$$

となる。さて、線形感受率に対しては、(2.1.23) 式と (2.1.24) 式により、下のように近似することができる。

$$p_n = \alpha_{0n} E_n^{ext}, \quad \alpha_{0n} = \frac{\alpha_n}{1 + \alpha_n U_0} \quad (n = 1, 2) \quad (3.13)$$

これに対応して、SFG 分極では下式が導かれる。

$$\begin{aligned} & [1 + \alpha_3 U_0] p_3 \\ &= \beta_3 \left[E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 - E^{ext}_1 U_0 \frac{\alpha_2 E_2^{ext}}{1 + \alpha_2 U_0} - E^{ext}_2 U_0 \frac{\alpha_1 E_1^{ext}}{1 + \alpha_1 U_0} + U_0 \frac{\alpha_1 E_1^{ext}}{1 + \alpha_1 U_0} \cdot U_0 \frac{\alpha_2 E_2^{ext}}{1 + \alpha_2 U_0} \right] \\ &= \beta_3 \left[1 - \frac{\alpha_1 U_0}{1 + \alpha_1 U_0} - \frac{\alpha_2 U_0}{1 + \alpha_2 U_0} + \frac{\alpha_1 U_0}{1 + \alpha_1 U_0} \cdot \frac{\alpha_2 U_0}{1 + \alpha_2 U_0} \right] E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 \\ &= \beta_3 \frac{(1 + \alpha_1 U_0)(1 + \alpha_2 U_0) - \alpha_2 U_0 \cdot (1 + \alpha_1 U_0) - \alpha_1 U_0 \cdot (1 + \alpha_2 U_0) + \alpha_1 U_0 \cdot \alpha_2 U_0}{(1 + \alpha_1 U_0)(1 + \alpha_2 U_0)} E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 \\ &= \beta_3 \frac{\left[(1 + \alpha_1 U_0 + \alpha_2 U_0 + \alpha_1 U_0 \alpha_2 U_0) - (\alpha_2 U_0 + \alpha_1 U_0 \alpha_2 U_0) - (\alpha_1 U_0 + \alpha_1 U_0 \alpha_2 U_0) + \alpha_1 U_0 \cdot \alpha_2 U_0 \right]}{(1 + \alpha_1 U_0)(1 + \alpha_2 U_0)} E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 \\ &= \beta_3 \frac{1}{(1 + \alpha_1 U_0)(1 + \alpha_2 U_0)} E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

これより、

$$p_3 = \beta_3 \frac{1}{(1 + \alpha_1 U_0)(1 + \alpha_2 U_0)(1 + \alpha_3 U_0)} E^{ext}_1 \cdot E^{ext}_2 \quad (3.15)$$

を得る。

上の結果は、次の物理的描像と一致する。すなわち、個々の分子が感じる赤外光及び可視光の場は、双極子相互作用のために、 $E_n^{ext} / (1 + \alpha_n U_0)$ と表される。それらの局所場によって分子に生じる非線形 SFG 分極は、 $[E_1^{ext} / (1 + \alpha_1 U_0)][E_2^{ext} / (1 + \alpha_2 U_0)] \beta_3$ である。各分子の非線形双極子は、SFG 周波数における双極子相互作用のために、全体として遮蔽しあったり強め合ったりする。その効果が $1 / (1 + \alpha_3 U_0)$ の因子として現れる。バルクを対象にした同等の結論が Y. R. Shen の教科書の (2.52) 式に書かれている：バルクの話であるから、表面吸着種のときの式にはなっていないが、双極子相互作用による補正

という意味では同等のものである。

ここで、我々が実験室で対象としているケース、即ち、赤外光に共鳴をもつ SFG について、具体的にスペクトルの形を考えてみよう。 ω_1 の周波数を持つ可視光 E_1 と ω_2 の周波数を持つ赤外光 E_2 が試料に入射し、SFG 周波数 ω_3 を持つ光電場 E_3 が発生する。この時に、SFG 分極率に対して次のように仮定しよう。

- 1) 可視光に対しては共鳴構造が無く、電子項からの分極率の主要部分を実数である： $\alpha_1 = \alpha_e(\omega_1)$ 。
- 2) SFG 光の周波数にも共鳴構造は無い： $\alpha_3 = \alpha_e(\omega_3)$ 。通常、 ω_3 の方が紫外部の電子遷移の吸収に近いから、 α_1 よりも α_3 の方が大きな値を取るであろうし、場合によっては、 α_3 が吸収にかかって α_3 に虚数部を考える必要が生じるかもしれない。
- 3) 共鳴 IR 光における感受率は、2.1 節などで議論した、単一の共鳴バンドを仮定する：

$$\alpha_2 \equiv \alpha_e(\omega_2) + \frac{\alpha_V}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma} \quad (3.16)$$

それゆえ、非線形感受率に対して下の形を仮定する。

$$\beta_3 = \beta_{background} + \frac{\beta_A}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma} \quad (3.17)$$

そうすると、SFG 分極は下のようになる。

$$P_3 = \left[\beta_{background} + \frac{\beta_A}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma} \right] \times \left[\frac{1}{(1 + \alpha_e(\omega_1)U_0) \left(1 + \alpha_e(\omega_2) + \frac{\alpha_V}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma} U_0 \right) (1 + \alpha(\omega_3)U_0)} \right] = \left\{ \frac{\beta_{background} + \frac{\beta_A}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma}}{1 + \alpha_e(\omega_2) + \frac{\alpha_V}{(\omega_A - \omega_2) - i\gamma} U_0} \right\} \left\{ \frac{E_1^{ext} \cdot E_2^{ext}}{(1 + \alpha_e(\omega_1)U_0)(1 + \alpha(\omega_3)U_0)} \right\} \quad (3.18)$$

掃引する IR 周波数に依存して生じる信号の変化、即ちスペクトルの形状を決めるのは、(SFG 周波数における共鳴がない限り) 右辺の第 1 番目にある因子である。

$\beta_{background}$ が無視できる時、即ち非共鳴バックグラントがないときには、非線形双極子のスペクトル(周波数による変化)は赤外吸収のそれと全く同じになる。よって、その絶対値の 2 乗 $|p_3|^2$ を見て SFG スペクトルを解析すればよい事がわかる。このとき、双極子相互作用による SFG スペクトルのピークシフトは、赤外吸収で観測されるべきものと同一である(前の議論を参照せよ)。しかし、絶対値の 2 乗を取るにより、幅や高さは赤外吸収とは異なる変化を示す場合がある。

一方、 $\beta_e(3)$ が無視できないとき、即ち、非共鳴バックグラントがはっきり見えるときの $|p_3|^2$ の挙動を知るには、それなりの数値計算が必要である。

(ついたり) キャッチボールに関する P & R の手法を忠実に当てはめようとする、線形分極の伝播に加えて、非線形分極を起こすサイトとそこから始まる線形分極の伝播という経路が入ってくる。そ

のために、式の derivation がやたら難しくなる。途中でギブアップしてしまったが、線形分極のときのようにすんなりとは行かない部分が生じることはたしかである。

3.3 同位体混合物の場合

(5.7) 式に対して上で記した物理描像が拡張出来るものと思われる。よって、可視光および赤外光に対しては、2.4 節で説明した線形分極の計算から求まる局所電場が使えるであろう。この局所電場の積に比例する SFG 分極に対しても、双極子相互作用に関して 2c 節と同じ手法が適用できると思われる。

3.4 同一種・振動励起の場合

もし 3.3 節で述べた理屈が成り立つなら、ここでも同じことになるはずである。よって、2.5 節で述べた手法が転用できるであろう。ただ、誘導放出項は、SFG テンソルの振動共鳴項にも存在することを指摘しておこう。

3.5 own image との相互作用

可視光と赤外光の局所場は、2.6 節の議論をふまえて、求めることが出来る。SFG 分極についても 2.6 節と同じように考えて良いであろう。但し、狩野は、2.6 節の内容自体が「negative entropy system に似たところがあってうさんくさい」という感想を持っている。

3.6 まとめ

省略。(巻頭を参照せよ)

4. 要点

- ・ 孤立分子 A の線形分極率 α_A と SFG 分極率 β_A

$$\alpha_A(\omega) = \alpha_e - \frac{\alpha_v}{\omega - \omega_v + i\Gamma_v} = \alpha_e + \frac{\alpha_v}{\omega_v - \omega - i\Gamma_v}$$

$$\beta_A(\omega) = \beta_e - \frac{\beta_v}{\omega - \omega_v + i\Gamma_v} = \beta_e + \frac{\beta_v}{\omega_v - \omega - i\Gamma_v}$$

複数の振動バンドがある場合には、それぞれの式の第 2 項を和の形に書きかえなければならない。

- ・ 遮蔽効果

固体表面に吸着した 1 個の分子の分極率は、自身とイメージダイポールのペアを合わせたものに対しては次のようになる。(それぞれ 2 行目は 1 個の振動バンドがあるときに成り立つ式である。)

$$\alpha_{A0}(\omega) = (1+k)\alpha_A$$

$$= (1+k) \left[\alpha_{Ae} + \frac{\alpha_{Av}}{\omega_0 - \omega - i\gamma_v} \right]$$

$$\beta_{A0}(\omega) = \frac{\beta_A(\omega)}{[1 - k_{SF} X \alpha_{eSF}(\omega)][1 - k_{vis} X \alpha_{evis}(\omega_{vis})][1 - k_{IR} X \alpha_{eJR}(\omega_{IR})]}$$

$$= \frac{1}{(1 - k_{SF} X \alpha_{eSF})(1 - k_{vis} X \alpha_{evis})(1 - k_{IR} X \alpha_{eJR})}$$

$$\times \left\{ \beta_e + \frac{[\beta_v - \alpha_v \beta_e / (1 - k_{IR} X \alpha_{eJR})]}{\omega - \omega_v - \frac{\alpha_v}{1 - k_{IR} X \alpha_{eJR}} + i\Gamma_v} \right\}$$

界面に垂直な分極に対しては、 $k = -(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$

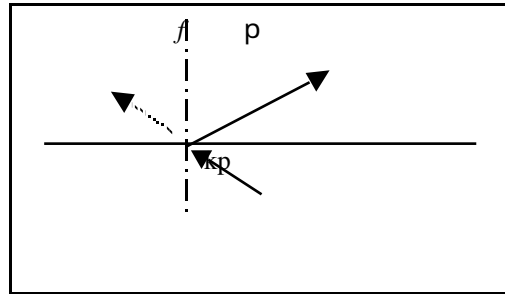
界面に平行な分極に対しては、 $k = +(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$

ϵ_2 は、理想金属では値が大きな純虚数（よって $k = +1$ （垂直）、 $k = -1$ （平行））、実在金属及び吸収を持つ誘電体では複素数、透明な誘電体では実数（屈折率の2乗に比例する）である。一般に、理想金属の表面に垂直な双極子ベクトルが生じるように分子が吸着すれば、見かけの分子感受率は2倍になり、線形分極と SFG 分極はともに増強される。一方、双極子が理想金属表面に水平ならば、その鏡像（イメージ）が逆平行になるので、見かけの分子感受率は遮蔽効果によりゼロになる。

また、一般的な誘電体界面で垂直方向(界面の法線方向)から ϕ だけ傾いた双極子については、イメージとのペアによって生じる全双極子が

$$\text{水平成分が } p_{||} = p(1 - k)\cos\phi$$

$$\text{垂直成分が } p_{\perp} = |p|(1 + k)\sin\phi$$



となるであろう。

・ 双極子相互作用

同一分子種が一面に吸着している表面における見かけの分子分極率は、まわりの分子も同じ入射光で分極するために、さらに変形を受けて下式のようなになる。

$$\alpha_{A0}(\omega) = \frac{\alpha_A(\omega)}{1 + \alpha_A(\omega)}$$

$$= \frac{1}{1 + \alpha_e U} \left\{ \alpha_e + \frac{\alpha_v / (1 + \alpha_e U)}{\omega - \omega_v - \frac{\alpha_v U}{1 + \alpha_e U} + i\Gamma_v} \right\}$$

$$\beta_{A0}(\omega) = \frac{\beta_A(\omega)}{[1 + \alpha_{eSF} U][1 + \alpha_{evis} U][1 + \alpha_{eJR}(\omega_{IR}) U]}$$

$$= \left[\frac{1}{[1 + \alpha_{eSF} U][1 + \alpha_{evis} U][1 + \alpha_{eJR} U]} \right] \left\{ \beta_e + \frac{[\beta_v - \alpha_v \beta_e / (1 + \alpha_{eJR} U)]}{\omega - \omega_v - \frac{\alpha_v}{1 + \alpha_{eJR} U} + i\Gamma_v} \right\}$$

上で、被覆率に依存する項は U である。関数形から、ピーク位置と強度が被覆率によって（非直線的に）変化することがわかる。これを計算するために、下に示すようなテクニックが考え出された。複数の振動バンドがある場合には、それぞれの式の 2 行目の大括弧内第 2 項について振動バンドに関する和を取る。

- 分極率が $\alpha_A(\omega)$ の分子 A と $\alpha_B(\omega)$ の分子 B の混合物がランダムに吸着している表面系の実効的な分極率 $\alpha(\omega)$ が次の関係式を満たすとして、（両辺に出てくる） $\alpha(\omega)$ を逐次近似法で決める。

$$\alpha(\omega) = \frac{c_A \alpha_A(\omega)}{1 + [\alpha_A(\omega) - \alpha(\omega)]Q} + \frac{c_B \alpha_B(\omega)}{1 + [\alpha_B(\omega) - \alpha(\omega)]Q}$$

$$Q = \frac{U}{1 + \alpha(\omega)U}$$

上で、 Q は別途に計算できることも示されている。また、実効的に当てはめる式として、下が得られている。

$$\alpha_0(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{1 + \alpha(\omega)U} = \frac{c_A \alpha_A(\omega)}{1 + \alpha_A(\omega)U} + \frac{c_B \alpha_B(\omega)}{1 + \alpha_B(\omega)U}$$

相対濃度によって、スペクトル線のピークの位置、相対強度、全体の形がともに大きく変化する。対応する SFG 分極率の表式は出せていない。（類推による計算は出来ているが・・・。）

SFG スペクトルでは、低波数側のバンドに対する強度の suppression が IRAS におけるより強く出る可能性がある。

対象が同位体ではなく、同じ分子でも別種のサイトに吸着したものどうしのように、表面からの距離が有意に違い得る場合には、 U の形を検討する必要があるかも知れない。（同じ高さのときに使う、ベクトルの内積からくる簡単化が使えるかどうかなど）

- 振動励起状態が混じっている場合

形式的には同位体混合物に対する定式が使える。但し、振動励起種に対する分極率の中身はホットバンドでの吸収形共鳴と基本音での放出形共鳴がセットとして組み込まれたものを使わなければならない。

付録 A：電気双極子モーメントが作る電場

- 点 r' に置かれた電気双極子モーメント $p(r')$ が点 r に作る電場 $E(r; p(r'))$ は下で与えられる。

$$E(r; p(r')) = -\frac{p(r')}{|r - r'|^3} + \frac{3(r - r')[p(r') \cdot (r - r')]}{|r - r'|^5} \quad (\text{A.1a})$$

- 点 r に置かれた電気双極子モーメント $p(r)$ が点 r' に作る電場 $E(r'; p(r))$ は下で与えられる。

$$E(\mathbf{r}'; \mathbf{p}(\mathbf{r})) = -\frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} + \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')[\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5} \quad (\text{A.1b})$$

(3) 点 \mathbf{r} に置かれた電気双極子モーメント $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ が原点 $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ に作る電場は下で与えられる。

$$E(\mathbf{0}; \mathbf{p}(\mathbf{r})) = -\frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})}{r^3} + \frac{3\mathbf{r}[\mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}]}{r^5} \quad (\text{A.1c})$$

静電力学 (electrostatics) の基本からこれらの式を導くには、双極子モーメントの位置を中心に距離 d だけ離して 2 つの点電荷 $+q$ と $-q$ を置き、電場を求めるべき位置に単位電荷を置いて 2 つの点電荷から受ける力を求める。そして、双極子モーメントが qd で定義されることと、単位電荷に掛かる力は電場に等しいことをふまえて、 $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ が $|d|$ に比べて十分大きいときの電場を qd で表す。

双極子モーメントが時間的に変化すると、それによって作られる電場も変化する。付録 B に記すように、界面・表面に置かれた電気双極子モーメントが作る電場は、それ自身による電場とイメージダイポールによる電場を加えたものとして計算する。ここで、表面の座標系 (x, y, z) 系 (z 軸は外向きの法線方向) で点 $(0, 0, d)$ に置かれているダイポール \mathbf{p} が感じる電場を考えてみよう。その中身は、ダイポール自身のイメージ (own image) \mathbf{p}^* からの電場、それに $(0, 0, d)$ 点からの距離が ρ で方位角が ϕ の位置[点 $(r\cos\phi, r\sin\phi, d)$ にある]別のダイポール (other dipole) \mathbf{p}' からの電場、及びそのイメージダイポール (other image) \mathbf{p}'^* からの電場である。ベクトルである \mathbf{p} 、 \mathbf{p}^* を面内成分と法線成分に分けて $\mathbf{p} = \mathbf{p}_\rho + \mathbf{p}_z$ 、 $\mathbf{p}^* = \mathbf{p}_\rho^* + \mathbf{p}_z^*$ と表し、さらに面内成分は x 成分しか持たない(即ち双極子モーメントは xz 面内にある) とする。考慮するダイポールの位置と形を整理すると、下のようになる。

	(位置)	(面内成分)	(垂直成分)	
the dipole	$(0, 0, d)$	$\mathbf{p}_\rho: (p_\rho, 0, 0),$	$\mathbf{p}_z: (0, 0, p_z)$	
own image	$(0, 0, -d)$	$\mathbf{p}_\rho^*: (p_\rho^*, 0, 0),$	$\mathbf{p}_z^*: (0, 0, p_z^*)$	
other dipole	$(r\cos\phi, r\sin\phi, d)$	$\mathbf{p}'_\rho: (p'_\rho, 0, 0),$	$\mathbf{p}'_z: (0, 0, p'_z)$	
other image	$(r\cos\phi, r\sin\phi, -d)$	$\mathbf{p}'_\rho^*: (p'^*_\rho, 0, 0),$	$\mathbf{p}'_z^*: (0, 0, p'^*_z)$	(A.2)

理想金属の表面では、双極子モーメント \mathbf{p} とそのイメージ \mathbf{p}^* の間に下の関係が成立する。

$$\mathbf{p}_\rho^* = \mathbf{p}_\rho, \quad \mathbf{p}_z^* = -\mathbf{p}_z$$

実在金属及び誘電体表面での関係は、下のとおりである。

$$\text{insulator surface: } 0 < p_z^* < p_z, \quad -p_\rho < p_\rho^* < 0 \quad (\text{when } p_\rho, p_z > 0)$$

own image \mathbf{p}^* 、other dipole \mathbf{p}' 、other image \mathbf{p}'^* によって点 $(0, 0, d)$ に作られる電場は、それぞれ下式のようになる。

$$\mathbf{E}_{\text{own image}} = \mathbf{p}_z^*/4d^3 - \mathbf{p}_\rho^*/8d^3, \quad [\text{on ideal metal; } \mathbf{E}_{\text{own im}} = \mathbf{p}_z/4d^3 + \mathbf{p}_\rho/8d^3] \quad (\text{A.3})$$

$$\mathbf{E}_{\text{other dipole}} = -(\mathbf{p}'_z + \mathbf{p}'_\rho)/\rho^3 + 3\mathbf{p}'_\rho \mathbf{e}_r \cos\phi/\rho^3 \quad (\text{A.4})$$

$$(\mathbf{e}_r = (\cos\phi, \sin\phi, 0), \quad \text{unit vector from } (0, 0, d) \text{ to } \mathbf{p}')$$

$$E_{\text{other image}} = -(\mathbf{p}'_z + \mathbf{p}'_\rho)/(\rho^2 + 4d^2)^{3/2} + (-6dp'_z + 3pp'_\rho \cos\phi)\mathbf{e}'_r/(\rho^2 + 4d^2)^3 \quad (\text{A.5})$$

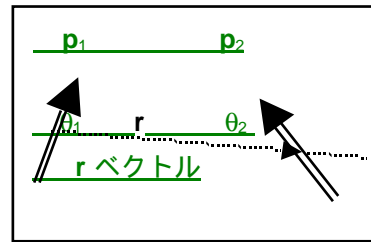
$(\mathbf{e}'_r = (1/(\rho^2 + 4d^2)^{1/2})(\rho \cos\phi, \rho \sin\phi, 2d), \text{ unit vector from } (0, 0, d) \text{ to } \mathbf{p}'^*)$
[on ideal metal; $E_{\text{other image}} = -(\mathbf{p}'_z - \mathbf{p}'_\rho)/(\rho^2 + 4d^2)^{3/2} + (-6dp'_z - 3pp'_\rho \cos\phi)\mathbf{e}'_r/(\rho^2 + 4d^2)^3$]

other dipoles の配置が z 軸のまわりで C_3 以上の対称性を持つときには、z 軸上の点における電場に関する限り、(A.4) 式の右辺は第 1 項だけを考慮すればよい。なぜなら、other dipoles からの寄与のうちで $\cos\phi$ 及び $\sin\phi$ が掛かっている項は、等価なものからの寄与をトータルするとゼロになる。

なお、双極子 p_1 が作り出す電場によって別の双極子 p_2 は力を感じ、2 つの双極子の間に相互作用エネルギーが発生する。これをベクトル式で書き下すと下式のようなになる。

$$V = -\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^3} + 3\frac{(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}$$

図のように、 θ_1 をベクトル p_1 とベクトル r のなす角度、 θ_2 をベクトル p_2 とベクトル r のなす角度、さらに、 p_1 と r が作る平面から p_2 がどれだけ起ちあがっているかを角度 ϕ で表すと、エネルギーの表式は下のようになる。



$$V = \frac{|\mathbf{p}_1||\mathbf{p}_2|}{r^3} (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi)$$

付録 B : image charge および image dipole

(J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons Inc., NY, 2nd Ed., 1975, Chaps. 1~4 をベースにしている。)

誘電体（真空を含む）の中に置かれた点電荷 q の周囲には誘電率に比例した電場が生じ、その電場によって媒質が分極する。誘起された分極自身も周囲に電場を作る。よって、媒質の中に異物として別種の誘電体があると、その内部に誘起される分極の大きさが違うことになり、もともとの媒質中の電場も、異物が存在しないときの電場とは違ったものになる。異物が金属の場合には、その表面が等電位面になるので、やはりもともとの媒質中の電場は異物が存在しないときの電場とは違ったものになる。この違いを厳密に求めるには、マクスウェル方程式と微分方程式を駆使した計算が必要である。しかし、異物が無限に広がる表面（誘電体の場合には平面に限る）を持つ場合には、仮想的な点電荷（イメージチャージ、image charge）なるものを想定すれば厳密に求めたものと同じ電場を計算することが出来る。

厳密な計算で適用する境界条件は、次のとおりである。(1) 金属表面では電場ベクトルおよび電気ベクトルの向きが必ず面に垂直になる、(2) 誘電体の表面では、界面の両面で、(2a) 電場ベクトルの界面に平行な成分は等しく、(2b) 電束密度 (= 電気変位) ベクトルのうちの界面に垂直な成分は互いに大きさが等しいが逆向きである。（これらの条件は、光の屈折・反射を扱うときの境界条件と全く同じである。また、境界値問題の分類に当てはめると、金属表面に対する条件は第 1 種境界値問題あるいはディリクレ(Dirichlet) の境界条件に属し、誘電体表面の条件は第 2 種境界値問題あるいはノイマン(Neumann)の境界条件に属する。）これらの境界条件が仮想的なイメージ電荷を用いて得られ

る電場でも満たされるなら、電場の一意性から、厳密な計算と仮想電荷を仮定する手法が同じ電場を与える事になる。そうすると、計算が簡単なやりかたを採用すればよい。

image charge の大きさは媒質の誘電率 ϵ を使って表され、境界条件に違いがあるにもかかわらず、金属と誘電体に対して同じ式が使える（誘電体の誘電率は実数、但し吸収があるときには複素数である。一方、金属の誘電率は複素数であり、理想金属では純虚数になることに注意しよう）。

図1の左側の絵に示すように、誘電率が ϵ_1 の媒質（媒質1）の中に点電荷 q が置かれていて、この点電荷から距離 d の位置に平らな界面で仕切られて別の媒質（媒質2、誘電率 ϵ_2 ）があるとしよう。

図1の中央の絵に示すように、界面を鏡と見なしたときに出来る q の像の位置（界面から深さ d だけ入ったところになる）に仮想的に電荷 q' を置くと仮定する。そうすると、媒質1内の任意の点の電場は、全体が誘電率 ϵ_1 の媒質だけであるとして、本来の電荷 q が作る電場ベクトルに仮想的な電荷 q' が作る電場ベクトルを加えたものとして与えられる。 q' と q の関係は下の (B.1a) 式で与えられる。

一方、媒質2内部の電場は、図1の右側の絵に示すように、電荷 q を下の (B.1b) 式で与えられる q'' に置き換え、媒質全体が誘電率 ϵ_2 を持つと見なして、この仮想的な電荷 q'' が作る電場を計算すればよい (Sect. 4.4 of Jackson's textbook)。

$$q' = [(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)]q \tag{B.1a}$$

$$q'' = [2\epsilon_2/(\epsilon_1 + \epsilon_2)]q \tag{B.1b}$$

上の2式は、cgs esu 単位系でも MKSA 単位系でも全く同じ形である。

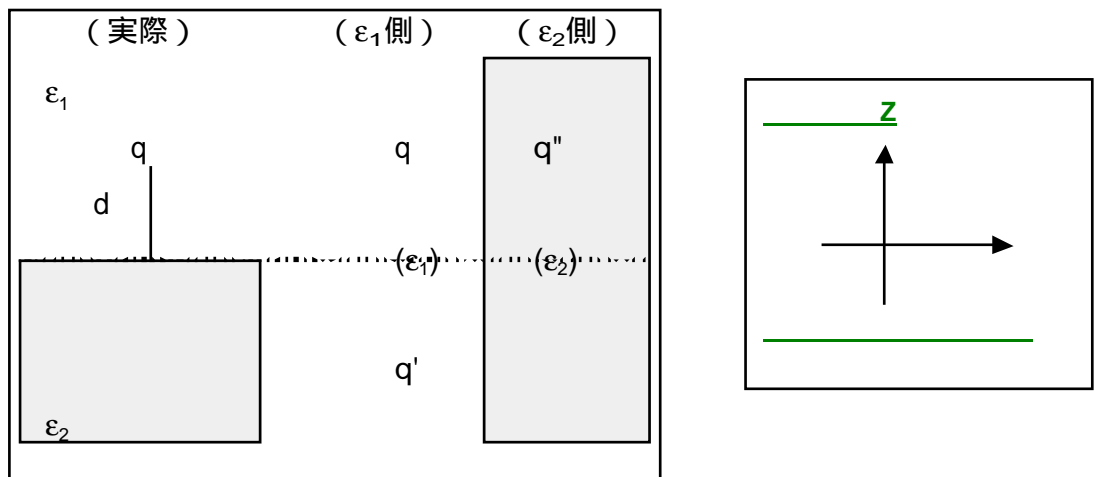


図1

理想金属では、(1) 内部に電場が出来ないので (B.1b) 式が意味を持たなくなり、(2) ϵ_2 が ϵ_1 に比べて十分大きいので $q' = -q$ となるので、大きさが同じで符号が逆の点電荷を仮定する普通の image charge になる。電気力線の様子については Jackson の教科書の 149 ページを参照されたい。

上で記したことをもう少し詳しく（電磁気学のことばで）説明しよう。誘電率 ϵ を持つ媒質中に点電荷 q があるとき、距離 R だけ離れた位置に誘起される静電ポテンシャルを Φ 、電場を E 、誘電体の電気変位を D とすれば、cgs esu では、 $\Phi = q/(\epsilon R)$ 、 $E = -\nabla\Phi$ 、 $D = \epsilon E = E + 4\pi P$ であり、MKSA では、 $\Phi = q/(4\pi\epsilon R)$ 、 $E = -\nabla\Phi$ 、 $D = \epsilon E = \epsilon_0 E + P$ である。

媒質 1 と媒質 2 の界面の両側の電場等を考える。媒質 1 側の電場を E_1 、媒質 2 側の電場を E_2 と表し、面内成分に下付き ρ を、法線成分に下付き z を付けると、cgs esu でも MKSA でも下の境界条件があてはまる。

$$\epsilon_1 E_{1z} = -\epsilon_2 E_{2z} \quad (D_{1z} = -D_{2z} = D_z) \tag{B.2a}$$

$$E_{1\rho} = E_{2\rho} \quad (= E_\rho) \tag{B.2b}$$

分極に関しては、 $P = [(\epsilon - 1)/4\pi]E$ (cgs esu) あるいは $P = [\epsilon - \epsilon_0]E$ (MKSA) である。界面をはさんで誘電率が不連続に変化するので、分極は不連続にジャンプする。よって界面では $-\nabla \cdot P \neq 0$ となり cgs esu では下のようになる。

$$P_{1z} = [(\epsilon_1 - 1)/4\pi]D_z/\epsilon_1, \quad P_{2z} = -[(\epsilon_2 - 1)/4\pi]D_z/\epsilon_2 \tag{B.3a}$$

$$P_{1\rho} = [(\epsilon_1 - 1)/4\pi]E_\rho/\epsilon_1, \quad P_{2\rho} = [(\epsilon_2 - 1)/4\pi]E_\rho/\epsilon_2 \tag{B.3b}$$

MKSA では、これらの式の左辺で $1/\epsilon_0$ 、 4π 、 1 のように読み替える。

誘電体のマクスウェル方程式は、 $\nabla \cdot D = 4\pi\rho$ 、 $D = E + 4\pi P$ である。これを真空中の方程式 $\nabla \cdot E = 4\pi\rho$ に対比させると、 $\nabla \cdot E = 4\pi[\rho - \nabla \cdot P]$ となる。即ち、分極があるときには、実際の電荷（分布） ρ に加えて $-\nabla \cdot P$ が見かけ上の電荷になる。よって、(B.3a) 式と (B.3b) 式で示される分極のジャンプは、界面に polarization surface charge density σ_{pol} が存在するとみなすことと等価である。

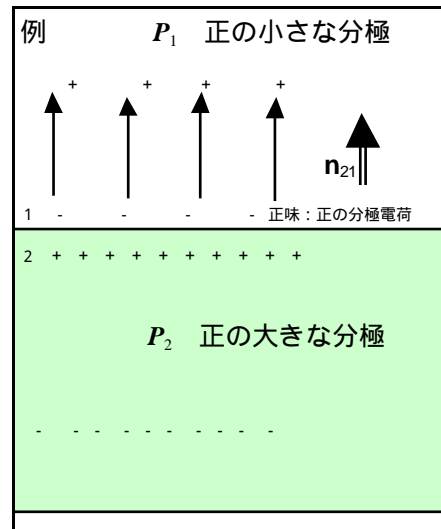
$$\sigma_{pol} = -(P_1 - P_2) \cdot n_{21} \tag{B.4}$$

n_{21} は媒質 2 から媒質 1 に向けた単位法線ベクトルである。分極ベクトル P は、「分極を生むために起こった電荷の移動方向に向いたベクトルで、その大きさは、ベクトルと垂直な単位面積を通過した分極電荷の量である」と定義されている事に注意する。

媒質 1 中に置いた点電荷 q によって誘起された σ_{pol} は、両方の媒質の内部に静電ポテンシャルと電場を作る。そして、媒質 1 側の静電ポテンシャルと電場は、点電荷 q によるものと σ_{pol} によるものを足しあわせたものとして表される。

(image charge の概念)

電荷 q および界面に誘起される面電荷密度 σ_{pol} がもとになって 2 つの媒質内に生じる静電ポテンシャルと電場を知る作業は、境界条件を満たす解を求めることに帰着する。そのとき、イメージ電荷を鏡像の位置に配置し、境界条件を満たすようにイメージの大きさを決める。最も簡単な例として「平坦な金属面から d だけ離れて点電荷 q がある場合」を挙げれば、「金属表面で電場は面に垂直である



境界を挟んで反対側の距離 $-d$ の位置に $-q$ を置けば、 $+q$ と $-q$ の中間 = 金属表面では、対称性から電場がこの面に垂直である ($-d, -q$) をイメージ電荷としよう」ということになる。金属表面では、球面や放物面でも「鏡像の位置にイメージ電荷を置く」という手法が成立する。波動方程式や拡散方程式を与えられた境界条件で解くときにもイメージソースの考え方を使うことがある。

数学的には、真電荷があるときはポアソン方程式を、真電荷がないときはラプラス方程式を、与えられた境界条件のもとで解く作業である。点電荷に対する解（グリーン関数）を組み合わせで境界を消し去る方法とも言える。点電荷（あるいは点光源や点熱源など）は、直観が半定量的に使えるという意味で物理的に考えやすい。そこで、空間的な広がりを持っているために把握しにくい「境界における分極電荷の分布（あるいは2次波や熱の湧き出し吸いこみなど）」がある場合についても、点源を使って解いてしまおうというのがイメージ法である...常に適用できるとは限らないのだが。いずれにしても、そのときに現れる虚構としての電荷に物理的な実体感を持たせて呼ぶのが「イメージ電荷」で、あたかも「鏡の中の世界」を実在の世界のように想定するのである。境界の形状が複雑になると、この方法の実用性が失われるのが普通である。そのときは、数値計算(有限要素法とか境界要素法)に頼ることになる。

我々の考える状況で界面に誘起される電荷密度に対しては、下の結果が得られている。cgs esu では、

$$\sigma_{\text{pol}} = -(q/2\pi)[(\epsilon_2 - \epsilon_1)/\{\epsilon_1(\epsilon_2 + \epsilon_1)\}][d/(\rho^2 + d^2)^{3/2}] \quad (\text{B.5a})$$

であり、MKSA では、下式である。

$$\sigma_{\text{pol}} = -(q/2\pi)[(\epsilon_2 - \epsilon_1)/\{\epsilon_1/\epsilon_0 (\epsilon_2 + \epsilon_1)\}][d/(\rho^2 + d^2)^{3/2}] \quad (\text{B.5b})$$

逆に、上のように表される σ_{pol} が作る電場を求めると、境界条件を満足するだけでなく、媒質1側では q の鏡像の位置に点電荷 q' があるとした上で媒質全体が誘電率 ϵ_1 を持つとしたときに出来る電場と等しく、媒質2側では電荷 q を電荷 q'' に置き換えて媒質全体が誘電率 ϵ_2 を持つとしたときに出来る電場と等しいことが証明される。

付録 C 1個の双極子とその image 双極子の対が示す応答

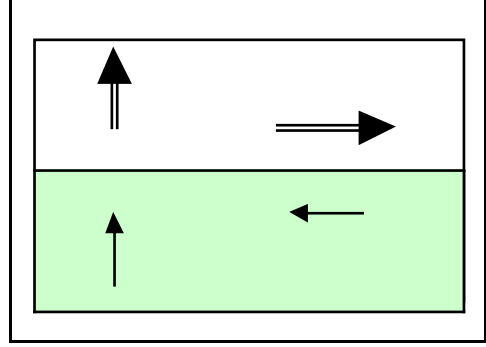
外部から入射した電場が理想金属表面の吸着種に及ぼす影響について、2つに分けて考える。まず、(1) 裸の表面からの反射は、金属による遮蔽効果の現れであるから、必ず存在する。(金属の内部まで電場が侵入しないのは、この効果によることに注意しよう。) 吸着種に印加される外部電場は、入射光と反射光が干渉し合った結果、即ち表面電場である。この外部電場は、偏光方向と入射角に依存しており、金属表面および実験条件ごとに特有の状況にある。次に、(2) 吸着種は、外部電場に応答すると同時に、その応答の結果も金属による遮蔽を受ける。即ち、吸着種に生じる誘起双極子からの電場が金属表面に引き起こす分極電荷分布、この電荷分布が逆に吸着種の位置に作り出す電場、その電場が吸着種の誘起双極子に及ぼす変化、と連続と続く効果を全部取り入れた結果として吸着種が実際に持つ双極子を、 p_1 とする。 p_1 を生み出しているネットの E や D は、既に学んだとおりの境界条件を満たす。この時、最終的に発生している表面分極電荷分布は、イメージ電荷による双極子 p_2 で置き換えられる。結局、自分とイメージのペアで ($p_1 + p_2$) が発生している。そして、吸着種—表面間距離に比べて充分離れた位置では、このベクトル和を表面に置いたものが1個の双極子と見なせることになる。

界面の影響を考えるに当たって、我々は、表面に誘起される電荷分布から遮蔽効果を直接計算する代わりに、イメージ電荷を使って電荷分布を考えているのである。そして、自分自身とそのイメージがペアになって外部からの電場に応答する、と考えれば十分である。界面による遮蔽とか反射とかはイメージ電荷から発するものとして取り入れられるので、これが別途にあるものと考えてはいけない。上の段落の繰り返しになるが、物理過程に密着した考え方をすると、吸着種は、まず外部電場を受けて双極子を作るが、その作り出された双極子が分極電荷分布を界面に作り出し、その結果として遮蔽効果が生じ、その影響で、表面が無いときとは異なる応答を外界に対して示す、ということになる。

まず、真空中に(界面もなく)孤立しているときの自分が外場を受けて $\vec{p}_1 = \alpha_A \dot{\vec{E}}_1^{local}$ の分極を持つときに、イメージダイポールがどのようになるかを考える。以後、ベクトル量は界面と平行および垂直の2成分に分けて考える。例えば: $\dot{\vec{p}}_1 = \dot{\vec{p}}_{1//} + \dot{\vec{p}}_{1\perp}$ と表す。

次に、各成分ごとのイメージを考える: $\dot{\vec{p}}_{2//} = -k\dot{\vec{p}}_{1//}$ および $\dot{\vec{p}}_{2\perp} = +k\dot{\vec{p}}_{1\perp}$ である。ただし、

$$k = -\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \quad (C.1)$$



である。ここで、界面から $\dot{\vec{p}}_1$ までの距離を d とする。

(双極子ベクトルを矢印で描くが、分子の電荷分布の重心の位置に双極子があると考える。) (A.1) 式を用いて $\dot{\vec{p}}_2$ が $\dot{\vec{p}}_1$ の位置に作る電場を求めると、次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \vec{E}_{1\leftarrow 2} &= -\frac{\vec{p}_2}{r^3} + \frac{3\vec{r}(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} = -\frac{(\vec{p}_{2//} + \vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} + \frac{3(2d\vec{n}_\perp)(\vec{p}_{2//} + \vec{p}_{2\perp}) \cdot (2d\vec{n}_\perp)}{(2d)^5} \\ &= -\frac{(\vec{p}_{2//} + \vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} + \frac{3(2d\vec{n}_\perp)(\vec{p}_{2\perp} \cdot 2d)}{(2d)^5} = -\frac{(\vec{p}_{2//} + \vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} + \frac{3(\vec{n}_\perp)(\vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} \\ &= -\frac{(\vec{p}_{2//} + \vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} + \frac{3(\vec{n}_\perp)(\vec{p}_{2\perp})}{(2d)^3} = \frac{1}{8d^3} [-\vec{p}_{2//} + 2\vec{p}_{2\perp}] \\ &= \frac{k}{8d^3} [\vec{p}_{1//} + 2\vec{p}_{1\perp}] \end{aligned} \quad (C.2)$$

よって、 $\dot{\vec{p}}_1$ の位置における局所場は $\vec{E}_1 = \alpha_A (\dot{\vec{E}}^{ext} + \dot{\vec{E}}_{1\leftarrow 2})$ 、もしくは、2成分で表示して

$$\vec{p}_{1//} + \vec{p}_{1\perp} = \alpha_A (\dot{\vec{E}}^{ext} + \frac{k}{8d^3} [\vec{p}_{1//} + 2\vec{p}_{1\perp}]) \quad (C.3)$$

となる。これを整理すると、下式が得られる。

$$\left(1 - \frac{k\alpha_A}{8d^3}\right) \vec{p}_{1//} + \left(1 - \frac{k\alpha_A}{4d^3}\right) \vec{p}_{1\perp} = \alpha_A (\dot{\vec{E}}_{//}^{ext} + \dot{\vec{E}}_{\perp}^{ext}) \quad (C.4)$$

これは、界面の効果によって見かけの分極率に異方性が生じ、

$$\alpha_{A//} = \frac{\alpha_A}{\left(1 - \frac{k}{8d^3}\alpha_A\right)}, \quad \alpha_{A\perp} = \frac{\alpha_A}{\left(1 - \frac{k}{4d^3}\alpha_A\right)} \quad (C.5)$$

となってしまったことと等価であるかに思われる。

吸着種に誘起された双極子を離れたところから見ると、そのイメージを合わせたものが1個の双極子モーメントとして見える。その合成双極子は、下式で表される。

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = (1-k)\vec{p}_{1//} + (1+k)\vec{p}_{1\perp} = \frac{(1-k)\alpha_A}{\left(1 - \frac{k}{8d^3}\alpha_A\right)} \vec{E}_{//}^{ext} + \frac{(1+k)\alpha_A}{\left(1 - \frac{k}{4d^3}\alpha_A\right)} \vec{E}_{\perp}^{ext} \quad (C.6)$$

この結果を界面が金属、 $\varepsilon_2 \rightarrow i\infty$ の場合に当てはめると、 $k = -\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \rightarrow +1$ であるから、

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = 2\vec{p}_{1\perp} = \frac{2\alpha_A}{\left(1 - \frac{1}{4d^3}\alpha_A\right)} \vec{E}_{\perp}^{ext} \quad (C.7)$$

である。この結果を言いなおすと、s 偏光の入射に対しては、「いかなる場合にも有効な総双極子が形成されない」ということである。即ち、モデルや計算の誤りの可能性を含めてにわかには信じがたいことであるが、外部から加わった電場のうちで界面と垂直な成分だけが「自分とイメージを込みにした」見かけのダイポールを作り出すということである。通常、理想金属表面においては、電磁波の境界条件から表面電場の平行成分が消え、その結果として分子の平行分極が励起され無い、とされる。それに対してここで得た結果は、仮に電場の平行成分が存在しても、イメージと合わせて考えた双極子は電場に反応しないのである。そして、両者とも根拠は同じ遮蔽効果である。

「イメージを合わせて見たときには表面に「平行」な配置の全感受率がゼロになる」ということは、「等量の電荷が逆位相で運動するので互いに打ち消し合うことの反映である」と解釈でき、これは、遮蔽効果の現れである。実は、双極子のオーダーで遮蔽が完全であっても、四重極子以上では、遮蔽は不完全なはずである。四重極子以上も完全に遮蔽されるためには、金属界面から吸着種までの距離が0でなければならない。次に、「垂直」な配置に対する感受率が $2\alpha_A$ になるという結果は、遮蔽効果の現れとして同じ向きの方極子が2段に重なった状態を反映している。即ち、「垂直」の場合に $2\alpha_A$ になるということは、「1個の方極子が金属に分極電荷を生じさせるとき、分極電荷と真電荷が等量なので、外から見た『自身+イメージ』は倍量の電荷が運動しているように見える」ことの表れである。

分母を見ると、分極電荷からの電場が局所場を強めている。 $(\alpha_A/(4d^3))$ の値は1程度になり得るので、分母がゼロになったら発散する場合もありうることになる！分母が負になると反磁性ならぬ反分極が現れる。(そんなことは聞いた事がないのだが...)これは、イメージが発する電場が本体の方極を大きくするように働いているからなのだが、このようなときには、上に行った解法が正当かどうか疑わしいので、結論を控えたい。))

孤立した吸着種の(吸着状態における)分極率を実験的に測定することができれば、イメージとペアになったネットの方極率が見えるはずである。しかし、吸着によって分子の電子構造は変化するのであろうし、分子の方極率は電子配置によって変化するのであろう。従って、実測値の中からイメージの寄与だけを取り出すことは、通常の意味では不可能であろう。

付録 D. 3 層系でのイメージチャージ

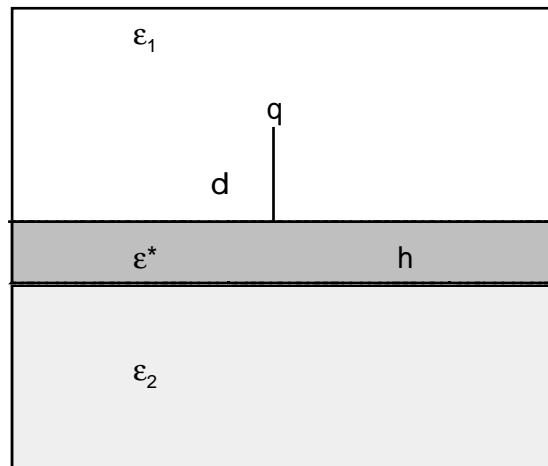
一つの界面をはさんで2種類の媒質が存在する場合に比べて、有限の厚みを持つ媒質が挟まってくる場合(多層系)の取扱いは複雑である。結果だけを言えば、両面をハーフミラーにした鏡を重ねて顔を写してみたときと同様に、image charge が無限に連なってしまふという事態が生じる。しかし基

本的な考え方は、光の反射・屈折で行われるものと極めて良い対応を示しており、Born & Wolf の光学の教科書に示されている行列法が適用できる。

本稿では、3層系（厚さが h の誘電体膜 —誘電率 ϵ^* — が媒質 1 と媒質 2 の間にはさまっている）について、点電荷が媒質 1 の中にある場合と誘電膜の中にある場合—膜内で光が発生する SFG に当てはめることができるように—について、どのような image charges が必要になるかを示す。

界面が 2 つあるために、一方の界面における面分極に対応して定義されるイメージチャージのうちで膜内部に当てはめる分はもう一方の界面に面分極を作り出す。この面分極はその界面の両側即ち膜とどちらかの媒質に対して新たなイメージチャージを作る。膜の内部の電場を計算するためのイメージチャージは反対側の界面に別の面分極を作る。このようにして、膜の両面の間で面分極作りのキャッチボールが行われている。媒質 1 と膜の界面を界面 1、膜と媒質 2 の界面を界面 2 とし、次のように順を追って考える。

(3 層系-1) : 媒質 1 内の誘電膜から距離 d だけ離れた位置に点電荷 q がある場合 (下図)



ステップ 1 : 電荷 q が界面 1 に面分極 $\sigma_{\text{pol}}(1)$ を作るが、静電ポテンシャル及び電場に関してはこの面分極と同じ役割をするイメージチャージは媒質 1 に対して q' 、誘電膜に対して q'' である。

ステップ 2 : イメージチャージ q'' が界面 2 に作る電場は面分極 $\sigma_{\text{pol}}(2)$ を誘起するが、この分極は膜に対して q_1^* 、媒質 2 に対して q_1^{**} の電荷と同じ効果を持つ。

ステップ 3 : q_1^* が膜内に作る電場は界面 1 に面分極 $\sigma_{\text{pol}}'(1)$ を作り、膜内では q_2' 、媒質 1 に対しては q_2'' のイメージチャージを作る。

ステップ 4 : イメージチャージ q_2'' は界面 2 に面分極 $\sigma_{\text{pol}}'(2)$ を作り、それに対応するイメージチャージは膜内に対して q_3^* 、媒質 2 に対して q_3^{**} である。

このように、ステップが無限に続くのである。

界面に垂直な方向に z 軸を取り、界面 1 を基準 ($z = 0$) とする。実際の点電荷および順番に作られるイメージチャージの大きさは下に定義するパラメータを使って表せる。

$$\alpha_{12} = (\epsilon_1 - \epsilon^*)/(\epsilon_1 + \epsilon^*), \quad \alpha_{21} = (\epsilon^* - \epsilon_1)/(\epsilon_1 + \epsilon^*), \quad \alpha_{23} = (\epsilon^* - \epsilon_2)/(\epsilon_2 + \epsilon^*) \quad (\text{D.1a})$$

$$\beta_{12} = 2\varepsilon^*/(\varepsilon_1 + \varepsilon^*), \quad \beta_{21} = 2\varepsilon_1/(\varepsilon_1 + \varepsilon^*), \quad \beta_{23} = 2\varepsilon_2/(\varepsilon_2 + \varepsilon^*) \quad (\text{D.1b})$$

点電荷および順次誘起されるイメージチャージの z 座標を括弧内に記して、電荷の大きさを示すと次のようになる。

媒質 1 内部 (誘電率は ε_1) の静電ポテンシャル・電場を計算するための電荷及びイメージチャージ

$$\begin{aligned} q(d) &= q \\ q_1'(-d) &= \alpha_{12}q \\ q_2''(-d - 2h) &= \beta_{21}q_1^* = \beta_{12}\beta_{21}\alpha_{23}q \\ q_3'''(-d - 4h) &= \beta_{21}q_2^* = \alpha_{12}\alpha_{21}\beta_{12}\beta_{21}\alpha_{23}q \\ q_4''''(-d - 6h) &= \beta_{21}q_3^* = (\alpha_{12}\alpha_{21})^2\beta_{12}\beta_{21}\alpha_{23}q \\ &\dots \\ q_n''''(-d - 2(n-1)h) &= \beta_{21}q_{(n-1)}^* = (\alpha_{12}\alpha_{21})^{n-2}\beta_{12}\beta_{21}\alpha_{23}q \quad (n \geq 2) \end{aligned} \quad (\text{D.2a})$$

$h \rightarrow 0$ 、すなわち膜厚ゼロの極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、誘電膜がないときと同じ式になる。

$$q^*(-d) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)q \quad (\text{D.2b})$$

媒質 2 内部 (誘電率は ε_2) の静電ポテンシャル・電場を計算するための電荷及びイメージチャージ

$$\begin{aligned} q_1^{**}(d) &= \beta_{23}q_1'' = \beta_{12}\beta_{23}q \\ q_2^{**}(d + 2h) &= \beta_{23}q_2' = \alpha_{21}\alpha_{23}\beta_{12}\beta_{23}q \\ q_3^{**}(d + 4h) &= \beta_{23}q_3' = (\alpha_{21}\alpha_{23})^2\beta_{12}\beta_{23}q \\ &\dots \\ q_n^{**}(d + 2(n-1)h) &= \beta_{23}q_n^* = (\alpha_{21}\alpha_{23})^{n-1}\beta_{12}\beta_{23}q \quad (n \geq 1) \end{aligned} \quad (\text{D.3a})$$

$h \rightarrow 0$ の極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、誘電膜がないときと同じ式になる。

$$q^*(d) = 2\varepsilon_2/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)q \quad (\text{D.3b})$$

誘電膜内部 (誘電率は ε^*) の静電ポテンシャル・電場を出すための電荷及びイメージチャージ

$$\begin{aligned} q_1''(d) &= \beta_{12}q \\ q_1^*(-d - 2h) &= \alpha_{23}q_1'' = \beta_{12}\alpha_{23}q \\ q_2'(d + 2h) &= \alpha_{21}q_1^* = \alpha_{21}\beta_{12}\alpha_{23}q \\ q_2^*(-d - 4h) &= \alpha_{23}q_2' = \alpha_{21}\beta_{12}\alpha_{23}^2q \\ q_3'(d + 4h) &= \alpha_{21}q_2^* = \alpha_{21}^2\beta_{12}\alpha_{23}^2q \\ q_3^*(-d - 6h) &= \alpha_{23}q_2' = \alpha_{21}^2\beta_{12}\alpha_{23}^3q \\ &\dots \\ q_n'(d + 2(n-1)h) &= \alpha_{21}q_{n-1}^* = (\alpha_{21}\alpha_{23})^{n-1}\beta_{12}q \quad (n \geq 2) \end{aligned}$$

$$q_n^{*(-d-2nh)} = \alpha_{23} q_2' = (\alpha_{21} \alpha_{23})^{n-1} \beta_{12} \alpha_{23} q \quad (n \geq 1)$$

...

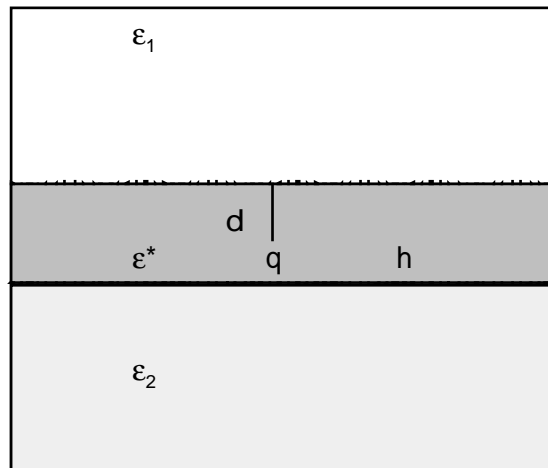
(D.4a)

$h \rightarrow 0$ の極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、界面の上下の等距離の点に異なる大きさのイメージチャージが生じる。

$$q^{*(+d)} = 2(\epsilon^* + \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)q$$

$$q^{*(-d)} = 2(\epsilon^* - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)q$$
(D.4b)

(3層系 - 2) : 誘電膜内の界面 1 から距離 d だけ離れた位置に点電荷 q がある場合 (下図)



この場合にも、点電荷 q が界面 1 に作る面分極と界面 2 に作る面分極のそれぞれについて上で行ったような展開を行うが、複雑なだけで考える手順は変わらないので結果だけを下に示す。

媒質 1 内の静電ポテンシャルと電場を決めるイメージチャージ :

$$q_1^{*(-d)}, \quad q_3^{*(-2h-d)}, \quad q_5^{*(-4h-d)}, \dots, \quad q_{2n+1}^{*(-d)} = (\alpha_{21} \alpha_{23})^n \beta_{21} q, \quad \dots, \quad (n \geq 0)$$

$$q_2^{*(-2h+d)}, \quad q_4^{*(-4h+d)}, \quad q_6^{*(-6h+d)}, \dots, \quad q_{2n}^{*(-d)} = (\alpha_{21} \alpha_{23})^{n-1} \alpha_{23} \beta_{21} q, \quad \dots, \quad (n \geq 1)$$
(D.5a)

$h \rightarrow 0$ の極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、界面の上下の等距離点に異なる大きさのイメージチャージが生じる。

$$q^{*(+d)} = 2[\epsilon_1(\epsilon^* - \epsilon_2)]/[\epsilon^*(\epsilon_1 + \epsilon_2)]q$$

$$q^{*(-d)} = 2[\epsilon_1(\epsilon^* + \epsilon_2)]/[\epsilon^*(\epsilon_1 + \epsilon_2)]q$$
(D.5b)

媒質 2 内の静電ポテンシャルと電場を決めるイメージチャージ :

$$q_1^{**(-d)}, \quad q_3^{**(2h-d)}, \quad q_5^{**(4h-d)}, \dots, \quad q_{2n+1}^{**} = (\alpha_{21} \alpha_{23})^n \beta_{23} q, \quad \dots, \quad (n \geq 0)$$

$$q_2^{**(+d)}, \quad q_4^{**(2h+d)}, \quad q_6^{**(4h+d)}, \dots, \quad q_{2n}^{**} = (\alpha_{21} \alpha_{23})^{n-1} \alpha_{21} \beta_{21} q, \quad \dots, \quad (n \geq 1)$$
(D.6a)

$h \rightarrow 0$ の極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、界面の上下の等距離点に異なる大きさのイメージチャージが生じる。

$$\begin{aligned} q^{*}(+d) &= 2[\varepsilon_2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)]/[\varepsilon^*(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]q \\ q^{*}(-d) &= 2[\varepsilon_2(\varepsilon^* + \varepsilon_2)]/[\varepsilon^*(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]q \end{aligned} \quad (\text{D.6b})$$

誘電膜内の静電ポテンシャルと電場を決めるイメージチャージ：

$$\begin{aligned} q(-d) &= q \\ q_1'(+d), \quad q_3'(3h+d), \quad q_5'(4h+d), \dots, \quad q_{2n+1}' &= (\alpha_{21}\alpha_{23})^n \alpha_{21}q, \quad \dots, (n \geq 0) \\ q_2'(2h-d), \quad q_4'(4h-d), \quad q_6'(6h-d), \dots, \quad q_{2n}' &= (\alpha_{21}\alpha_{23})^n q, \quad \dots, (n \geq 1) \\ q_1^*(-2h+d), \quad q_3^*(-4h+d), \quad q_5^*(-6h+d), \dots, \quad q_{2n+1}^* &= (\alpha_{21}\alpha_{23})^n \alpha_{23}q, \quad \dots, (n \geq 0) \\ q_2^*((-2h-d), \quad q_4^*(-4h-d), \quad q_6^*(-6h-d), \dots, \quad q_{2n}^* &= (\alpha_{21}\alpha_{23})^n q, \quad \dots, (n \geq 1) \end{aligned} \quad (\text{D.7a})$$

$h \rightarrow 0$ の極限でのイメージチャージの総和は下のようになり、界面の上下の等距離点に異なる大きさのイメージチャージが生じる。

$$\begin{aligned} q^{*}(+d) &= 2(\varepsilon^{*2} - \varepsilon_1\varepsilon_2)/[\varepsilon^*(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]q \\ q^{*}(-d) &= 2(\varepsilon^* - \varepsilon_1)(\varepsilon^* - \varepsilon_2)/[\varepsilon^*(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]q \end{aligned} \quad (\text{D.7b})$$

付録 E . 数学公式

デルタ関数

$$\delta(ax) = \frac{\delta(x)}{|a|}$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{[\delta(x-a) + \delta(x+a)]}{2|a|}$$

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2} \right\}$$

$$\delta(-x) = \delta(x)$$

$$x\delta(x) = 0$$

$$(\text{def}): \quad \delta_+(x) = \delta_-(x) = \frac{1}{2i\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{x - i\alpha} \right\}, \quad \text{then}$$

$$\delta_+(x) + \delta_-(x) = \delta(x)$$

$$\delta_+(x) - \delta_-(x) = \frac{1}{i\pi} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{x}{\alpha^2 + x^2}$$

$$\int \delta(x) dx = 1$$

$$\int F(x) \delta(x-a) dx = F(a)$$

級数の和

$$1 + r + r^2 + \dots + r^n = \frac{1 - r^{n+1}}{1 - r}$$

付録 F 用語 培風館 物理学辞典から抜粋

自己無撞着場 SCF(self-consistent field)

相互作用する多粒子系の理論に登場する概念。多粒子系の理論的取扱いは、子間相互作用がある場合には一般に困難な課題になる。このようなときにしばしば用いられる最も簡単な近似的取扱いは、相互作用の効果を一体ポテンシャルで表し、この一体ポテンシャルを自己無撞着に決める。こうして決められたポテンシャルが自己無撞着場である。この方法は多体問題に直面するさまざまな分野で用いられている。

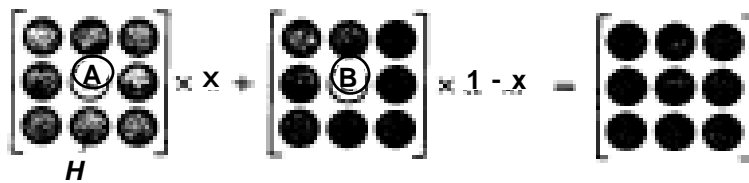
自己無撞着場を求める繰返しの方法では、収束することが保証されていない。収束するか否かは、出発点として選ぶ状態による。また、同じ出発点から出発しても、次の繰返しのときに前回の結果をそのまま用いるのではなく、前回と前々回の結果を適当に平均したのものを使うことにより、収束しなかったものが収束するようになることがある。またこのとき、平均のとりかたによって収束する速さが著しく変わることがある。

平均場近似 MFA(mean field approximation) = 分子場近似 (molecular field approximation)

多体問題を解くための最も簡単な近似方法。問題を平均的なポテンシャルの中を運動する一体問題に直し、そのポテンシャルを自己無撞着(自己無撞着場)に決定する。

コヒーレントポテンシャル近似 CPA(coherent field approximation)

置換型固溶体における電子構造を研究するために、P.Soven (1967 年) によって導入された平均場近似理論である。CPA と略す。電子に限らず、無秩序系のフォノン、フレンケル励起子、スピン波などの素励起にも適用することができる。CPA の考えかたは、磁性などの協力現象における分子場近似の考えかたと同じである。A_xB_{1-x} 型の二元合金 (x は組成 A の規格化濃度) について考えてみよう。



上図に示すように、合金中のある 1 つの格子点に着目し、その周囲をある有効ハミルトニアン H で記述される一様な有効媒質と見なす。着目しているその格子点が A 原子 (または B 原子) で占められたときは、電子は H と A 原子 (または B 原子) のポテンシャル差によって散乱される。A 原子のときの電子の散乱振幅に A 原子の濃度 x を掛け、B 原子のときの電子の散乱振幅に B 原子の濃度 $(1 - x)$ を掛けて加えたものが 0 である、という条件から、 H を自己無撞着に決定する。CPA は、リジッドバンド模型に比べてその理論的基礎がはっきりしていることから、多くの系に適用されて、無秩序系の物理に大きな進歩をもたらした。

クラウジウス = モソッティの関係式 Clausius-Mosotti's relation

局所電場 F がローレンツの式 $F = E + P/(3\epsilon_0)$ (E は誘電体内の巨視的電場、 P は電気分極、局所電場) で与えられるならば、物質の誘電率 ϵ と分子の分極率 α との間に、

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha$$

の関係が成り立つ。ここで、 N は単位体積内の分子数である。この関係をクラウジウス-モソッティの式という。 ϵ を光学的誘電率 (光の周波数領域における誘電率) とすれば、上式に (M/ρ) を乗ずることにより、

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha \equiv R_0$$

となる。ここで n 、 M 、 ρ は、それぞれ物質の屈折率、分子量、密度で、 N_A はアボガドロ定数である。この式をローレンツ - ローレンスの式と呼び、 R_0 をモル屈折という。

局所電場 local field

一様に分極した誘電体内の原子に働く電場 F は、局所電場と呼ばれ、一般に外部電場 E_0 (誘電体外部にある電荷による電場) と異なる。局所電場 F は、外部電場 E_0 と誘電体の分極によって生じる電場とのベクトル和である。後者はさらに 3 つの電場 E_1 、 E_2 、 E_3 のベクトル和である。

$$F = E_0 + E_1 + E_2 + E_3$$

E_1 は、誘電体の表面に現れる分極表面電荷による反電場 $E_{1i} = -N_i P_i / \epsilon_0$ ($i = x, y, z$; N_i は反電場係数、 P は電気分極、 ϵ_0 は真空中の誘電率)、 E_2 は、考える原子を中心として球状空洞を作るときに空洞の内面に現れる分極表面電荷による電場 $E_2 = P/(3\epsilon_0)$ 、 E_3 は、空洞を作らないときに空洞に相当する球状部分に存在する原子の双極子モーメントによる電場である。一方向を向くモーメントを持つ双極子が単純立方格子の格子点に存在するか、または等方的に分布していれば $E_3 = 0$ となる。誘電体内部の巨視的電場 E は、 E_0 と F と異なる

$$E = E_0 + E_1$$

で定義されるから、局所電場は、

$$F = E + E_2 + E_3$$

となる。等方体または単純立方構造結晶 ($E_3 = 0$) の場合、

$$F = E + P/(3\epsilon_0)$$

となる。これをローレンツの式という。一般の結晶の場合、

$$F = E + \gamma P$$

と書かれる。 γ は局所電場因子という。巨視的電場 E は反電場 E_1 の項を含むので、 F は試料の形状に依存する。