

Tony F. Heinz の総説を解説する

Tony Heinz の総説 (T. F. Heinz, "Second-order nonlinear optical effects at surfaces and interfaces", Chap. 5 in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H. E. Ponath and G. I. Stegeman Eds., Elsevier, 1991) について、SFG への適用を念頭に置いて要点と主要な式の導出を記す。

第 2 章 Macroscopic description

2.1. Phenomenological model

中心対称を有する (あるいは等方的な) 2 つの媒質の境界面における光学現象を記述する際には、境界部分とバルク部分に区別して考えた方が好都合である。界面とは、電子構造や分子配向などの物性や電磁場の様子がバルクと大きく異なる領域を指し、大部分の系では厚みが数オングストローム程度である。

界面における非線形な光輻射に関する限り、電流のシート J_s または一般化された非線形ソース分極のシート P_s を想定して議論することが出来る ($J_s = P_s/\partial t$)。光の電場を、 $E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + \text{c.c.}$ と表し、下の式で分極のフーリエ成分を表す。

$$P_s(\Omega) = \chi_s^{(2)}(\Omega = \omega_1 + \omega_2):E(\omega_1)E(\omega_2), \quad (1)$$

広く用いられているモデルでは、表面膜の非線形分極を求めるときに、境界領域あるいは膜を誘電率 ϵ' の物質の層とみなして、(1) 式にはその膜の内部における電場強度を使う。このモデルではさらに、境界領域の非線形ソース分極が光を生成するときにも、同じ線形誘電率 ϵ' を介していると考える。但し、 ϵ' は波長依存性を持つこと、よって、赤外線、可視光、および SFG 光で値が違うことに注意しよう。

2.2. Boundary conditions of a polarized sheet

この総説で示されるのは、Bloembergen と Pershan によって示された解法に代わる解き方である。B & P の取扱いでは、有限の厚みを持つ非線形膜を想定し、これに volume polarization を与えて定式化を行う (分極の体積素片を使って議論する)。そのため、厚みが無限小 (波長を基準にして) になると SFG 電場がゼロになってしまい、単分子膜以下の被覆率でも信号が出るという実験事実と矛盾してしまう。Heintz の論文で示される polarization sheet (厚みが無限小の 2 次元分極素片を想定する) による手法は、この矛盾を克服している。

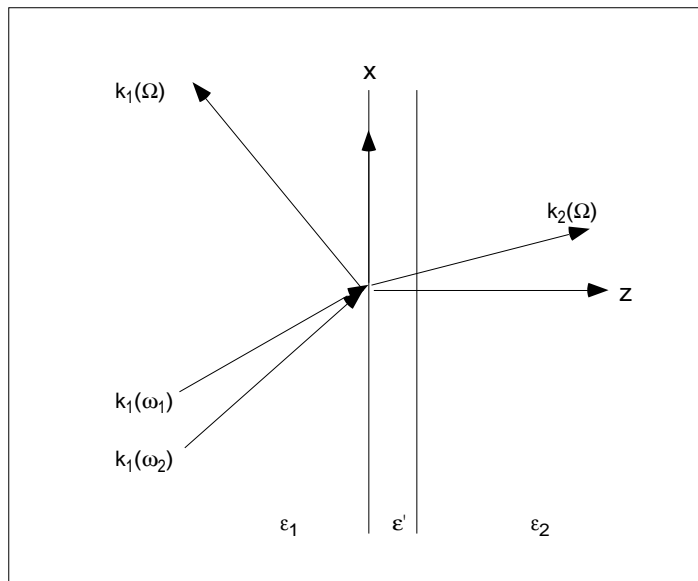
問題とする領域を図解すると下のようになる。polarization sheet の両面で電場と磁場のマッチングを取ることによって、SFG 光の表式が得られる。

誘電体中の電磁場に対するマクスウェル方程式は下で与えられる (Born & Wolf, Chap. 1)。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho, \quad c\nabla \times \mathbf{E} + \partial \mathbf{B} / \partial t = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad c\nabla \times \mathbf{H} - \partial \mathbf{D} / \partial t = 4\pi \mathbf{j}$$

但し、

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{H} = \mu^{-1} \mathbf{B}, \quad 4\pi \nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot \partial \mathbf{D} / \partial t, \quad \partial \rho / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$



ここで考える系は純電荷や電流を持たず、分極 \mathbf{P} だけを持つ。別の見方をすると、全体としては中性のまま電荷の偏りだけは生じており、それが分極として表現されている。よって、下の関係が成り立つ。

$$\partial \mathbf{P} / \partial t = \mathbf{j}, \quad \rho = -\nabla \cdot \mathbf{P} \quad (\partial \rho / \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot \partial \mathbf{P} / \partial t \quad \text{あるいは} \quad \mathbf{P} = \int \rho \mathbf{r} dV \quad \text{から出てくる。})$$

よって、マクスウェル方程式は下式になる。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} \tag{2a}$$

$$c \nabla \times \mathbf{E} + \partial \mathbf{B} / \partial t = 0 \tag{2b}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{2c}$$

$$c \nabla \times \mathbf{H} - \partial \mathbf{D} / \partial t = 4\pi \partial \mathbf{P} / \partial t \tag{2d}$$

Born & Wolf の教科書の 1.1 節に記されているが、界面における境界条件は下のとおりである。

(1) 磁気誘導 \mathbf{B} の法線成分は界面を挟んで連続である。

$$\mathbf{B}_z(2) - \mathbf{B}_z(1) = 0$$

(2) 表面に電荷密度がある場合には、電気変位 \mathbf{D} の法線成分は表面で不連続に変化する。

$$\mathbf{D}_z(2) - \mathbf{D}_z(1) = 4\pi \rho$$

(3) 電場 \mathbf{E} の面内成分は界面の両側で等しい。

$$\mathbf{E}_t(2) - \mathbf{E}_t(1) = 0$$

(4) 表面に電流密度があるときには、磁場 \mathbf{H} の面内成分は不連続に変化する。

$$c[\mathbf{H}_t(2) - \mathbf{H}_t(1)] = 4\pi \mathbf{j}$$

$\partial \mathbf{P} / \partial t = \mathbf{j}$ と $\rho = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ を代入すると、今考えている系に対する境界条件は「 $\mathbf{D}_z + 4\pi \mathbf{P}_z$ 、 \mathbf{E}_t 、 \mathbf{B}_z 、 \mathbf{H}_t の 4 つの量が、界面の両側で等しい」ということになる。これらを界面を挟んだ積分で表すと下のようにな

る。

$$\int_0^{0^+} (D_z + 4\pi P_z) dz = \int_0^{0^+} E_t dz = \int_0^{0^+} B_z dz = \int_0^{0^+} H_t dz \quad (3)$$

これより、

$$\int_0^{0^+} D_z dz = -4\pi \int_0^{0^+} P_z dz \equiv -4\pi P_{s,z} \quad (4)$$

$P_{s,z}$ は、無限に薄い分極のシートである。よって、分極を $\mathbf{P} = P(x,y)\delta(z)$ と表す。

原論文では、経路積分を巧みに使って（これは Born & Wolf の手法でもある）下の表式を導いている。

$$\Delta B_z = B_z(z = 0^+) - B_z(z = 0) = 0 \quad (5)$$

$$\Delta \mathbf{H}_t = \mathbf{H}_t(z = 0^+) - \mathbf{H}_t(z = 0) = (4\pi/c)(\partial \mathbf{P} / \partial t) \times \mathbf{n}_z \quad (7)$$

$$\Delta D_z = D_z(z = 0^+) - D_z(z = 0) = -4\pi \nabla_t \cdot \mathbf{P}(x,y) \quad (9)$$

$$\text{但し、} \quad \nabla_t = \mathbf{n}_z(\partial/\partial x) + \mathbf{n}_y(\partial/\partial y) \quad (10)$$

$$\Delta \mathbf{E}_t = \mathbf{E}_t(z = 0^+) - \mathbf{E}_t(z = 0) = -(4\pi/\epsilon') \nabla_t P_z \quad (11)$$

なお、最後の式では、通常の連続条件から外れて、原論文の図 2b で示される経路積分を行った結果が与えられている。原著者曰く、「slab（薄片）を貫く E_z の積分に際して、その有限性が許容される必要があるから」。

まとめると、

$$\Delta D_z = -4\pi \nabla_t \cdot \mathbf{P}_s \quad (12a)$$

$$\Delta \mathbf{E}_t = -(4\pi/\epsilon') \nabla_t P_{s,z} \quad (12b)$$

$$\Delta B_z = 0 \quad (12c)$$

$$\Delta \mathbf{H}_t = (4\pi/c)(\partial \mathbf{P}_s / \partial t) \times \mathbf{n}_z \quad (12d)$$

なお、上の 4 式は、分極シートの線形分極率 ϵ' が等方的でない場合でも、(x,y,z) 系で対角ならば、 ϵ' を ϵ'_{zz} と置けば成立する。

2.3. Radiation from a polarized sheet

原論文では SHG に対する説明が記されているが、ここでは SFG に置き換えて議論してみよう。

2 つの平面波によって表面に誘起される分極を分極シートとみなして、下のように表す。

$$\mathbf{P}(x, y, z, t) = \mathbf{P}_s(x, y, t)\delta(z) \quad (13a)$$

$$\mathbf{P}_s(x, y, t) = \mathbf{P}_s \exp(ipx - i\Omega t) + \text{c.c.} \quad (13b)$$

（ c.c. は、直前にある項の複素共役を表す。すなわち、 e^{ia} に対する e^{-ia} である。）

非線形感受率 $\chi_s^{(2)}$ に由来するソース項 \mathbf{P}_s の詳細は後で記すが、さし当たり必要なことは、 \mathbf{P}_s が波動ベクトル $p\mathbf{u}_x$ と周波数 Ω で記述され、かつ、空間的にも変化するシートとして扱えるということである。分極シートからは、媒質 1（誘電率 ϵ_1 ）の側に放出される光“反射光”と、媒質 2（誘電率 ϵ_2 ）

の側に放出される光“透過光”が放射される。

反射光は下の波動ベクトルを持つ。

$$\mathbf{k}_1 = p\mathbf{u}_x - q_1\mathbf{u}_z \quad (14a)$$

但し、 p と q_1 はそれぞれ波動ベクトルの x 成分と z 成分で、 p は 2 つの媒質で同じ値を持つ。

$$q_1 = \sqrt{\varepsilon_1 K^2 - p^2} \quad (14b)$$

$K = \Omega/c$ は自由空間における波動ベクトルの値で、 ε_1 は周波数 Ω に依存する誘電率である。考えている光は界面から出て行く波であるから、 ε_1 が実数で $p^2 < \varepsilon_1 K^2$ に対して q_1 は正でなければならない。より一般的なケースで、 $p^2 > \varepsilon_1 K^2$ または ε_1 が複素数になるときは、波は界面から遠ざかるにつれて減衰する。このときには、(14b) 式で与えられる q_1 は non-negative の虚数部分を持つ。

透過光に対しては下の関係が成り立つ。

$$\mathbf{k}_2 = p\mathbf{u}_x + q_2\mathbf{u}_z \quad (15a)$$

$$q_2 = \sqrt{\varepsilon_2 K^2 - p^2} \quad (15b)$$

ここでも、 $q_2 > 0$ (より一般的には $Im(q_2) > 0$) である。

1 枚の分極シートから対になって発生する反射波と透過波は、シートの上下にある界面で境界条件 (12) 式に従う。簡単のために、 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon'$ とすると、媒質 1 側の光 (反射光) と媒質 2 側の光 (透過光) の電場は下で表される。

$$\mathbf{E}_i(x, y, z, t) = \mathbf{E}_i(\Omega)\exp(ik_i x - i\Omega t) + \text{c.c.} \quad (16)$$

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i(\Omega) = (2\pi i K^2 / q_i) [\mathbf{P}_{sv} - \mathbf{u}_{ki}(\mathbf{u}_{ki} \cdot \mathbf{P}_s)] \quad (17)$$

但し、 \mathbf{u}_{ki} は光の進行方向の単位ベクトルである。(17) 式の右辺の括弧内が \mathbf{P}_s からその \mathbf{u}_{ki} (光の進行方向) への射影を差し引いたものであるから、この式が示していることは、放射される光の電場が \mathbf{P}_s の transverse 成分に比例し、光の進行方向に垂直になる、ということである ($\mathbf{u}_{ki} = \mathbf{k}_i / (k_i \cdot \mathbf{k}_i)^{1/2}$)。

偏光方向の単位ベクトル \mathbf{e}_i ($\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{e}_i = 0$) を使ってやると、(17) 式は下の形になる。

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}_i = (2\pi i K^2 / q_i) (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{P}_s) \quad (18)$$

(17) 式の右辺について \mathbf{u}_{ki} との内積を取ってみるとわかるように、 \mathbf{E}_i は \mathbf{u}_{ki} に垂直である。よって、 \mathbf{E}_i と \mathbf{e}_i はともに \mathbf{u}_{ki} に垂直な面内にある。(18) 式は、 \mathbf{E}_i の \mathbf{e}_i 上への射影を表している。(この議論は、円偏光や楕円偏光使った実験をする際に必要なものである。)

いずれにしても、(16) 式からここまでの議論は $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon'$ のときにだけ当てはまるもので、一般性に欠ける。この近似を除いた一般的な式の導出を付録 A に示すので、現実の系にあてはまる式について

はそちらを参照されたい。

バルク及び薄膜は線形応答を持つ。これを取り入れるためには、しかるべきフレネル変換を考えてやればよい。界面の励起とその励起からの輻射を対称的に取り扱おうとするときには、入射光—即ち、2つのバルクの側から誘電率 ϵ' の膜に進入する光—に対するフレネル補正を行うという手法が好手である。この道筋を次に示す。媒質 1 と媒質 2 の中で光電場の偏光ベクトルを \mathbf{e}_i と表すとき、 $(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{e}_i) = 0$ である。媒質 i 中を媒質 j に向けて進行する光波の電場を $E_0 \mathbf{e}_i$ とするとき、界面領域でこの光が作る電場は $E_0 \mathbf{e}$ と表され、この \mathbf{e} に対しては下式が成り立つ。

$$\mathbf{e} = F_{i \rightarrow j} \mathbf{e}_i \quad (19)$$

光を s 偏光と p 偏光の分けて考えてやれば、フレネル変換 $F_{i \rightarrow j}$ は透過係数を使って表すことができる。また、 $\epsilon_1 = \epsilon'$ または $\epsilon_2 = \epsilon'$ のときに、屈折率が等しい界面では反射が起こらないので、 $F_{i \rightarrow j}$ は通常のフレネル係数になる。しかし、 ϵ' が ϵ_1 と ϵ_2 のどちらとも異なるときには、図に示した座標系で $F_{i \rightarrow j}$ を表すと便利である。バルクが等方的な場合には、

$$F_{i \rightarrow j} = F_{i \rightarrow j}^{xx} \hat{x}\hat{x} + F_{i \rightarrow j}^{yy} \hat{y}\hat{y} + F_{i \rightarrow j}^{zz} \hat{z}\hat{z} \quad (20a)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{xx} = 2\epsilon_i q_j / (\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j) \quad (20b)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{yy} = 2q_i / (q_i + q_j) \quad (20c)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{zz} = 2(\epsilon_i \epsilon_j / \epsilon') q_i / (\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j) \quad (20d)$$

但し、 q_i ($i = 1, 2$) は、波動ベクトルの z 成分で(14b) 式と(15b) 式で定義したものである(付録 A との対応では、 $q_1 = -k_{1z}$ 、 $q_2 = k_{2z}$ である)。導出を付録 B に示す。

この式は、膜を通過して反対側に出てくる光と入射光の関係を示すものであるが、 z 成分以外には膜の誘電率が入らないので、 x 成分と y 成分は膜が存在しないときと同じ式になっている。(この関係は、厚みが有限な膜に対して廣瀬が行った定式—他にもあるが—で、膜厚をゼロに持っていった極限でも出てくる。)

実用に当たっては、誘電率より屈折率を使う方が多い。また、膜の成長を追跡する場合には、膜厚が有意な場合に当てはまる式も必要である。そこで、下に(20) 式を拡張して膜内電場を屈折率および波数ベクトルで表したものを示し、さらに、膜内部の電場を 2 つの進行方向に分けて多重反射を取り入れた表式を示す。

$$F_{i \rightarrow j}^{xx} = 2n_i \cos \theta_j / (n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j) = 2k_i \cos \theta_j / (k_j \cos \theta_i + k_i \cos \theta_j)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{yy} = 2n_i \cos \theta_i / (n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j) = 2k_i \cos \theta_i / (k_i \cos \theta_i + k_j \cos \theta_j)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{zz} = 2(n_i n_j / n'^2) n_i \cos \theta_i / (n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j)$$

$$= 2(k_i k_j / k_m^2) k_i \cos \theta_i / (k_j \cos \theta_i + k_i \cos \theta_j)$$

膜内部の光には、媒質 1 に向かい波動ベクトルが $\mathbf{k}_s = k_x \mathbf{u}_x - q_m \mathbf{u}_z$ の「上向き光、反射光」と、媒質 2

に向かい波動ベクトルが $k_s = k_x \mathbf{u}_x + q_m \mathbf{u}_z$ の「下向き光、透過光」がある。(20b) 式 ~ (20d) 式は、その2つの光の電場のベクトル和に対する表式である。2つの光のそれぞれに対する係数は、有意な膜厚を考える際に必要になるので、下に示しておく。

(上向き光)

$$F_{i \rightarrow j}^{xx}(up) = \frac{\epsilon_i(\epsilon' q_j - \epsilon_j q_m)}{\epsilon'(\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j)} = \frac{n_i n' \cos \theta_j - n_j \cos \theta_m}{n' n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (20'b)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{yy}(up) = \frac{(q_m - q_j)(q_i / q_m)}{(q_i + q_j)} = \frac{n_i \cos \theta_i}{n' \cos \theta_m} \frac{n' \cos \theta_m - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (20'c)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{zz}(up) = \frac{\epsilon_i(-\epsilon' q_j + \epsilon_j q_m)(q_i / q_m)}{\epsilon'(\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j)} = \left(\frac{n_i}{n'}\right)^2 \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_m} \frac{-n' \cos \theta_j + n_j \cos \theta_m}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (20'd)$$

(下向き光)

$$F_{i \rightarrow j}^{xx}(dwn) = \frac{\epsilon_i(\epsilon' q_j + \epsilon_j q_m)}{\epsilon'(\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j)} = \frac{n_i n' \cos \theta_j + n_j \cos \theta_m}{n' n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (20''b)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{yy}(dwn) = \frac{(q_m + q_j)(q_i / q_m)}{(q_i + q_j)} = \frac{n_i \cos \theta_i}{n' \cos \theta_m} \frac{n' \cos \theta_m + n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (20''c)$$

$$F_{i \rightarrow j}^{zz}(dwn) = \frac{\epsilon_i(\epsilon' q_j + \epsilon_j q_m)(q_i / q_m)}{\epsilon'(\epsilon_j q_i + \epsilon_i q_j)} = \left(\frac{n_i}{n'}\right)^2 \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_m} \frac{n' \cos \theta_j + n_j \cos \theta_m}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (20''d)$$

膜内部での多重反射に対する取扱いを付録 C に示しておく。

膜内部での polarization ベクトルの表式が(19) 式と (20) 式から得られるので、分極シートからの輻射に対して線形分極を考慮した形 (誘電率が媒質ごとに違うことを取り入れた形) での表式が下式のように得られる。

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}_i = 2\pi i q_i^{-1} K^2 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_s) \quad (K = \omega/c) \quad (21)$$

(21) 式は下のようによく書くこともできる。

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}_i = 2\pi i (K/\sqrt{\epsilon_i}) \sec \theta_i (\mathbf{e} \cdot \mathbf{P}_s) \quad (22a)$$

$$\sec \theta_i = \sqrt{(\epsilon_i K)/q_i} \quad (22b)$$

吸収等による損失がない場合に、 θ_i は光の伝播方向と表面の法線がなす角である。

[(21) 式の証明]

付録 A で示した結果、即ち (A9) 式と (A10) 式より、

$$E_{1p} = 4\pi i \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\cos \theta_2 [P_{sx} + (k_y/k_x)P_{sy}] + (\epsilon_2/\epsilon') \sin \theta_2 P_{sz}}{k_1 \cos \theta_2 + k_2 \cos \theta_1}$$

$$E_{2p} = 4\pi i \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\cos \theta_1 [P_{sx} + (k_y/k_x)P_{sy}] - (\epsilon_1/\epsilon') \sin \theta_1 P_{sz}}{k_1 \cos \theta_2 + k_2 \cos \theta_1}$$

$$E_{2s} = E_{1s} = 4\pi i \frac{\omega^2}{c^2} \frac{P_{sy}}{k_{2z} - k_{1z}} = 4\pi i \frac{\omega^2}{c^2} \frac{P_{sy}}{k_1 \cos\theta_1 + k_2 \cos\theta_2}$$

であるから、これを下のように変形する。

$$\begin{aligned} E_{1x} &= 4\pi i K^2 \frac{k_1 \cos\theta_2 (\cos\theta_1 / k_1) P_{sx} + (n_2 / n')^2 k_1 \cos\theta_1 (\sin\theta_2 / k_1) P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ E_{2x} &= 4\pi i K^2 \frac{k_1 \cos\theta_2 (\cos\theta_1 / k_1) P_{sx} - (n_1 / n')^2 k_1 \cos\theta_1 (\sin\theta_1 / k_1 \cos\theta_1) P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ E_{1y} = E_{2y} &= 4\pi i K^2 \frac{k_1 \cos\theta_1 (P_{sy} / k_1 \cos\theta_1)}{k_1 \cos\theta_1 + k_2 \cos\theta_2} \\ E_{1z} &= 4\pi i K^2 \frac{k_1 \cos\theta_2 (\sin\theta_1 / k_1) P_{sx} + (n_2 / n')^2 k_1 \cos\theta_1 (\sin\theta_1 \sin\theta_2 / k_1 \cos\theta_1) P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ E_{2z} &= -4\pi i K^2 \frac{k_1 \cos\theta_2 (\cos\theta_1 \sin\theta_2 / k_1 \cos\theta_2) P_{sx} + (n_1 / n')^2 k_1 \cos\theta_1 (\sin\theta_1 \sin\theta_2 / k_1 \cos\theta_1) P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \end{aligned}$$

ここで、下の関係を使う。

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{1s} = \mathbf{e}_{2s} &= (0, 1, 0), & \mathbf{e}_{2p} &= (\cos\theta_1, 0, \sin\theta_1), & \mathbf{e}_{1p} &= (\cos\theta_2, 0, -\sin\theta_2) \\ \mathbf{e}_{1s} \cdot \mathbf{E}_{1s} &= E_{1s}, & \mathbf{e}_{2s} \cdot \mathbf{E}_{2s} &= E_{2s}, & \mathbf{e}_{1p} \cdot \mathbf{E}_{1p} &= E_{1p}, & \mathbf{e}_{2p} \cdot \mathbf{E}_{2p} &= E_{2p} \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} E_{1p} &= 4\pi i K^2 \frac{\cos\theta_2 P_{sx} + k_1 k_2 / k_m \sin\theta_1 P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ &= 2\pi i K^2 \left\{ F_{i \rightarrow j}^{xx} \frac{\cos\theta_1}{k_1 \cos\theta_1} P_{sx} + F_{i \rightarrow j}^{zz} \frac{\sin\theta_1}{k_1 \cos\theta_1} P_{sz} \right\} \\ &= 2\pi i K^2 \left\{ F_{i \rightarrow j}^{xx} e_{1x} P_{sx} + F_{i \rightarrow j}^{zz} e_{1z} P_{sz} \right\} \\ &= 2\pi i K^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{P}_s) \\ E_{2p} &= 4\pi i K^2 \frac{\cos\theta_1 P_{sx} - k_1 k_2 / k_m \sin\theta_2 P_{sz}}{k_1 \cos\theta_2 + k_2 \cos\theta_1} \\ &= 2\pi i K^2 \left\{ F_{i \rightarrow j}^{xx} \frac{\cos\theta_2}{k_1 \cos\theta_2} P_{sx} + F_{i \rightarrow j}^{zz} \frac{-\sin\theta_2}{k_1 \cos\theta_2} P_{sz} \right\} \\ &= 2\pi i K^2 \left\{ F_{i \rightarrow j}^{xx} e_{2x} P_{sx} + F_{i \rightarrow j}^{zz} e_{2z} P_{sz} \right\} \\ &= 2\pi i K^2 (\mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{P}_s) \end{aligned}$$

なお、 $\mathbf{e} = F_{i \rightarrow j} \mathbf{e}_i$ と定義しているので、 \mathbf{e}_2 と \mathbf{e} の関係は $\mathbf{e} = F_{2 \rightarrow 1} \mathbf{e}_2$ から導かなければならない。

2.4. Surface nonlinear response

“現象論的モデル”による定式化の仕上げとして、これまでに使ってきた非線形分極シートと表面の非線形感受率テンソルの関係を調べる。基本的な式は下で与えられる。

$$\mathbf{P}_s(\omega) = \chi_s^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \quad (23)$$

ここで使う $E(\omega_1)$ と $E(\omega_2)$ は、誘電率 ϵ' を持つ媒質内部での電場 E_m または E_m' である。励起光を平面波とすると、媒質 i 側から来る励起光に対する電場は下式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_i(x, y, z, t) &= E_i(\omega)\exp(ik_i \cdot x - i\omega t) + c.c. \\ &= E_i(\omega)\mathbf{e}_i(\omega)\exp(ik_i \cdot x - i\omega t) + c.c. \end{aligned} \quad (24)$$

但し、(24) 式中の ω は ω_1 または ω_2 を表し、 $\mathbf{e}_i(\omega)$ は単位ベクトルである。(付録で記す廣瀬の表記で言えば、下付きの i は m になる。) 媒質 i 中の波動ベクトルの(正の) z 成分を q_i とするとき、界面に向かって進む励起光場の波動ベクトルは下式で与えられる。

$$k_1 = p\mathbf{u}_x + q_1\mathbf{u}_z \quad (\text{媒質 1 から界面に向かう光}) \quad (25a)$$

$$k_2 = p\mathbf{u}_x - q_2\mathbf{u}_z \quad (\text{媒質 2 から界面に向かう光}) \quad (25b)$$

$$q_i = \sqrt{\epsilon_i(\omega/c) - p^2} \quad (26)$$

(励起光は xz 面内で伝播するものとする。即ち、入射面を xz 面とする。)

この定義のもとでは、下の関係が成立する。

$$P_s(\omega) = \chi_s^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : \mathbf{e}_1(\omega_1)\mathbf{e}_2(\omega_2)E_{i1}(\omega_1)E_{i2}(\omega_2) \quad (27)$$

$\mathbf{e}_{i1}(\omega_1)$ と $\mathbf{e}_{i2}(\omega_2)$ は、励起光場にフレネル因子による補正を加えて得られる分極ベクトル((20) 式と (19) 式による) である。即ち、

$$\mathbf{e}(\omega) = F_{i \rightarrow j}\mathbf{e}_i(\omega), \quad i = i1 \text{ or } i2 \quad (28)$$

(多分、この式は下の関係を一般的な形で表したものである)

$$\mathbf{e}(\omega_1) = F_{i1 \rightarrow j}\mathbf{e}_{i1}(\omega_1), \quad \mathbf{e}(\omega_2) = F_{i2 \rightarrow j}\mathbf{e}_{i2}(\omega_2)$$

ここで考えている光波は、媒質 i から界面を通して媒質 j に抜ける。また、 F は、対応する周波数における分極率を使い、かつ (26) 式で与えられる q_i を (20) 式に代入して得られるものを使う。

(22) 式と (27) 式をまとめると、界面での和周波発生をバルク中での電場と結びつける関係式として下式が得られる。

$$\mathbf{e}_i(\omega) \cdot \mathbf{E}_i(\omega) = \frac{2\pi i \omega \sec\theta_i(\omega)}{c\sqrt{\epsilon_i(\omega)}} [\mathbf{e}(\omega) : \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega_1)\mathbf{e}(\omega_2)] E_{i1}(\omega_1) E_{i2}(\omega_2) \quad (29)$$

上式は、媒質 $i1$ 中を進行する光電場 $\mathbf{e}_{i1}(\omega_1)$ と媒質 $i2$ 中を進行する光電場 $\mathbf{e}_{i2}(\omega_2)$ の組によって励起された SFG 光の電場の振幅 $E_i(\omega)$ と偏光ベクトル $\mathbf{e}_i(\omega)$ を与えるもので、どちらの媒質 ($i = 1, 2$) に対してもあてはまる。計算に当たって必要な膜内部での偏光ベクトル $\mathbf{e}(\omega)$ 、 $\mathbf{e}(\omega_1)$ 、 $\mathbf{e}(\omega_2)$ を求めるには、

(19) 式と(20) 式を使い、また、波動ベクトルについて、面に平行な成分 $p(\omega_1)$ 、 $p(\omega_2)$ 、 $p(\omega) = p(\omega_1) + p(\omega_2)$ と垂直成分 q_i を (14) 式、(15) 式、(26) 式によって求めて使う。(要は、面内成分は媒質によらず等しいので先ずそれを出してから垂直成分を計算しようということである。) 因子 $\sec\theta_i(\omega) = [\sqrt{\epsilon(\omega)\omega / cq_i(\omega)}]$ は、 θ_i が ω 光の進路と界面法線がなす角であることを使って求める(原文は文法的におかしい)。

(29)式 は、 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ' が等方的であれば複素数であっても成り立つ。さらに、 ϵ' が等方的でない場合でも、テンソル主軸が存在して $\epsilon' = \epsilon'_{xx} \hat{x}\hat{x} + \epsilon'_{yy} \hat{y}\hat{y} + \epsilon'_{zz} \hat{z}\hat{z}$ と表せるときには、 ϵ' を ϵ'_{zz} と置き換えれば使える式である。また、ここまでの式の導出では2つの励起光の入射面が同じであることを前提にしてきたが、(29) 式はより一般的なものである。一般的なケースに当てはめる際には、(20) 式で与えられるフレネル変換 $F_{i \rightarrow j}$ は入射面を xz 面としたときのものであるから、しかるべく変えなければならない。さらに、2つの励起光の入射面が異なるときには、放射される SFG 光の進行方向も下に示す波動ベクトルの面内成分に対する関係式と、媒質 i の内部での線形分散式—(14) 式と (15) 式—で $p^2 = p(\omega) \cdot p(\omega)$ としたものをを使って導かなければならない。

$$p(\omega) = p(\omega_1) + p(\omega_2) \quad (30)$$

周波数 ω における放射強度 (irradiance) を ω_1 光の放射強度と ω_2 光の放射強度で表すためには、平面波に対する下の関係式を使う。

$$I = c\sqrt{\epsilon}|E|^2 / 2\pi$$

よって、(29) 式により下式のようになる。

$$I_i(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^3 \sec^2 \theta_i(\omega_i)}{c^3 \sqrt{\epsilon_i(\omega)\epsilon_{i1}(\omega_1)\epsilon_{i2}(\omega_2)}} \left| p(\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega_1)e(\omega_2) \right|^2 I_{i1}(\omega_1)I_{i2}(\omega_2) \quad (31)$$

$I_{i1}(\omega_1)$: 媒質 $i1$ から入射する ω_1 光の放射強度

$I_{i2}(\omega_2)$: 媒質 $i2$ から入射する ω_2 光の放射強度

$I_i(\omega)$: 分極ベクトル $e_i(\omega)$ で媒質 i 中に出てくる和周波光の放射強度。なお、 $e_i(\omega)$ はしかるべくフレネル補正をした後の $e(\omega)$ に対応する。

実験との対応を考えると、2つの励起光が空間的に一定の広がりしか持たない(ビームになっている)ときに出てくる和周波光の全強度を表す表式が好都合である。そこで、ビーム系は幾何光学が当てはまるとして、(31) 式から次のように求めておく。

2つの励起光の進行方向とサイズがともに同じ場合には、ビームの断面積を A として、分極 $e_i(\omega)$ で媒質 i 中に放出される SFG 光の全パワーは下のようになる。

$$P_i(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec\theta_{i1}(\omega_{i1}) \sec\theta_{i2}(\omega_{i2})}{c^3 \sqrt{\epsilon_i(\omega)\epsilon_{i1}(\omega_1)\epsilon_{i2}(\omega_2)}} \left| p(\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega_1)e(\omega_2) \right|^2 \frac{P_{i1}(\omega_1)P_{i2}(\omega_2)}{A} \quad (32)$$

P_{i1}, P_{i2} : 励起光の全パワー
 θ_{i1}, θ_{i2} : 励起光の入射角

励起光の空間広がり (ビーム径) が任意の時には下のようになる。

$$P_i(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_i(\omega)}{c^3 \sqrt{\epsilon_i(\omega) \epsilon_{ii}(\omega_1) \epsilon_{i2}(\omega_2)}} \left| e(\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e(\omega_1) e(\omega_2) \right|^2 \frac{f P_{i1}(\omega_1) P_{i2}(\omega_2)}{\sqrt{A(\omega_1) A(\omega_2)}} \quad (33a)$$

(33a) 式で、 $A(\omega)$ はビームのトータルパワー $P(\omega)$ を代表的な強度 $I^0(\omega)$ — 中央部分またはピークでの値 — で割ったものとして定義される見かけの面積である。

$$A(\omega) = P(\omega) / I^0(\omega) \quad (33b)$$

また、2つの励起ビームの重なりは無次元の因子 f で取り込まれている。

$$f = \cos \theta_i(\omega) \frac{\sqrt{A(\omega_1) A(\omega_2)}}{P_{i1}(\omega_1) P_{i2}(\omega_2)} \int I_{i1}(\omega_1) I_{i2}(\omega_2) dx dy \quad (33c)$$

積分は非線形膜の面上で行う。

colinear なガウスビームの励起光が界面上に集光されて beam waist になっている時には、(21) 式により、 $A(\omega_1) = \pi r_1^2$ 、 $A(\omega_2) = \pi r_2^2$ である。すなわち、強度プロファイルが $\exp(-r^2/r_0^2)$ で表されるとして、ビームの中心で測った強度について計算する。(全強度を中心強度で割ったものを面積と定義して r を出している?) このときには、

$$f = \frac{\cos \theta_i(\omega) / \cos \theta(\omega)}{r_1 / r_2 + r_2 / r_1}, \quad (\theta(\omega) : \text{入射角})$$

2.5 Bulk nonlinear response

バルクの分極を考えるときには、分極を非局在性 (nonlocality) の度合いによって多重極展開したものをを使う (電荷分布が左右に分かれるだけなら双極子、紡錘体状になるなら 4 重極子といったふうに)。

$$\begin{aligned} P^{nl_s}(\omega) &= \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : E(\omega_1) E(\omega_2) \\ &+ (1/2) \chi_q^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : E(\omega_1) \nabla E(\omega_2) \\ &+ (1/2) \chi_q^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) : E(\omega_2) \nabla E(\omega_1) \end{aligned} \quad (34)$$

原子の大きさの目安を a とし、電場の大きさに場所による違いが生じる距離の目安を l とするとき、(34) 式の第 1 項と第 2 項、第 3 項の寄与の相対的な度合いは a/l と見なすことができる。 $a \sim 1 \text{ \AA}$ 、 $a/\lambda \sim ka$ で、可視部の波動ベクトル k は $\sim 10^3 \text{ \AA}^{-1}$ なので $a/\lambda \ll 1$ となり、均一なバルクの内部ではこの因子の収束は早いはずである。従って、バルクの応答を記述する上では、ゼロでない値をもつ最初の項を

考えればよい。

第 1 項 (電気双極子項) がゼロになるケースでは、界面・表面の研究に面白い視点を取ることが可能である。この様なケースの代表例は中心対称 (反転対称) を持つ系で、さらに SHG に限れば、中心対称がなくても等方的な場合、及び 432 対称 (O 対称) をもつ結晶がこのケースになる。

液体や気体のような秩序を持たない物質 (disordered materials) では、巨視的な体積での平均を考えなければならない。分子としての中心対称を持たない分子がランダムに配向している系では、分子がキラルな場合に限りマクロな系は中心対称を持たない。即ち、分子の点群の対称要素に「反転」操作と「回転」操作が含まれないときにだけ、バルクの中心対称が崩れて、双極子項がノンゼロになる。非線形放射のうちでコヒーレンスがない (non-coherent な) ものについては話が少し違ってきて、液体や非晶質固体のように局所的な非中心対称構造 (non-centro-symmetric structure) が出来ている系では、現象を観測することが可能であろう。

場合によっては、励起光と SFG 光の偏光の組合せをうまく選ぶことによって、バルクの電気双極子項を除くことが可能である。この方法が使えるのは、バルクの対称性が高く独立な $\chi_s^{(2)}$ の要素の数が少ないとき、たとえば GaAs のような Td 対称をもつバルクである。

バルクに電気双極子項が無い場合に話を移そう。このときには、最低次数のノンゼロ項は電場そのものと電場の空間微分の積で表される電気 4 重極子項と磁気双極子項である。

[中略。SHG における 4 重極子項に関する議論が約 2 ページにわたって展開される。SFG でも意味がありそうなところだけを抜粋する。]

m3m(O_h) 対称や 432(O) 対称を持つ cubic media では、結晶軸を I, j として、独立なテンソル要素は次の通りである。

$$\chi_{q, iiii}^{(2)}, \chi_{q, ijij}^{(2)}, \chi_{q, ijji}^{(2)}, \chi_{q, ijji}^{(2)}$$

SH 分極の i 成分は下で与えられる。

$$P_i(2\omega) = \gamma \nabla_i (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + (\delta - \beta - 2\gamma) (\mathbf{E} \cdot \nabla) E_i + \beta (\nabla \cdot \mathbf{E}) E_i + \zeta E_i \nabla_i E_i \quad (36)$$

上で現象論的に導入したパラメーターは、下式のように定義される。

$$\beta = \chi_{q, ijij}^{(2)} \quad (37a)$$

$$\gamma = (1/2) \chi_{q, ijij}^{(2)} \quad (37b)$$

$$\delta = \chi_{q, ijji}^{(2)} - \chi_{q, ijij}^{(2)} - \chi_{q, ijji}^{(2)} \quad (37c)$$

$$\zeta = \chi_{q, iiii}^{(2)} - (\chi_{q, ijij}^{(2)} + \chi_{q, ijji}^{(2)} + \chi_{q, ijji}^{(2)}) \quad (37d)$$

β, γ, δ は等方的な応答である。均一媒質 (homogeneous media) では、(36) 式の第 3 項は無視できる (Maxwell 方程式により、 $\nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \epsilon^{-1} \mathbf{D} = 0$)。また、単一周波数の平面波を考える範囲では、励起光の電場が transverse であるから第 2 項も無視できる。しかし、円偏光を使わない限り第 1 項は常に存在し

て、 k_i 方向に振動する、即ち transverse な P_i を与えるという特徴を持つ。等方的な系では $\zeta = 0$ である。

[372 ページ中段から]

バルクの分極と表面分極

単一の波動ベクトル k_b を使ってバルクの非線形分極を下のように表す。

$$P(x, y, z, t) = P_b(\omega, k_b) \exp(ik_b \cdot x - i\omega t) \theta(z) + \text{c.c.} \quad (38)$$

$\theta(z)$ は階段関数で、媒質 1 側には非線形分極がないものとして導入した。 k_b は 2 つの励起光の波動ベクトルの和にとって良い。媒質 1 側に出てくる生成光の進行方向は、ベクトル k_b の界面に平行な成分のマッチングで決まる。よって、バルクの非線形分極からの放射を記述するときにも、この分極を界面に置いた 1 枚の分極シートで置き換えて考えることが出来る。

$$P_s^{\text{eq}}(x, y, z, t) = P_s^{\text{eq}}(\omega, k_b) \exp(ik_b \cdot x - i\omega t) \delta(z) + \text{c.c.} \quad (39)$$

上付きの eq は、実際に分極をそれと等価な分極シートを使って表していることを示す。深さ方向からの効果について考える上で、バルクに分極を分極シートが重なったものとみなし、source polarization の位相（励起光の波動ベクトルの和と位置ベクトルのスカラー積で与えられる）と、媒質 2 の内部での非線形光の位相（和周波における波動ベクトルと位置ベクトルのスカラー積で与えられる）の間の位相差を考慮すると、 $P_s^{\text{eq}}(\omega, k_b)$ は下のようになる。

$$P_s^{\text{eq}}(\omega, k_b) = i(q_b + q_2)^{-1} [P_{b,x}(\omega, k_b) \mathbf{u}_x + P_{b,y}(\omega, k_b) \mathbf{u}_y + (\epsilon'(\omega)/\epsilon_2(\omega)) P_{b,z}(\omega, k_b) \mathbf{u}_z] \quad (40)$$

ここで、 q_b は k_b の z 成分、 q_2 は媒質 2 の中を進む周波数 ω の光波の波動ベクトルの z 成分である。 $P_{b,z}$ の前にある係数は、分極シートが誘電率 $\epsilon'(\omega)$ を持つ誘電体の中に出来ていると見なすために入ってくるものである。バルクからの非線形光を具体的に書き下すには (21) 式等を使う。

さて、(40) 式の右辺が意味することは次の通りである。バルクから媒質 1 側に出てくる光を記述する上で、非線形分極の実効的な大きさを決めるのは、界面からの深さがコヒーレント長 $l_c = (q_s + q_2)^{-1}$ 以内にあるバルク分極である。「反射」形の配置では q_s, q_2 とともに正であるから、コヒーレント長は短くなる。（ $q = q_2$ とすると、 $l_c = |\Lambda/2 \cos \theta_2(\omega)|$ 、 $\Lambda = 2\pi c / [\omega \sqrt{\epsilon_2(\omega)}]$ — Λ は媒質 2 内部での波長、 $\cos \theta_2(\omega) = (\omega/c) q_2 / \sqrt{\epsilon_2(\omega)}$ である。ポンプ光が媒質 2 側から入射している場合には、コヒーレント長がかなり長くなる。）「反射」を考える限り、コヒーレント長は Λ 程度であり、(40) 式で与えた実効的な表面分極の大きさは $\sim \Lambda P_b$ となる。一方、4 重極子項からの寄与は、電気双極子項からのものに対して a/Λ 倍程度と見積られる。よって、「反射」におけるバルク項の実効表面分極 (equivalent surface polarization) は、dipole-allowed nonlinear source polarization を P_d として、 $P_s^{\text{eq}} \sim a P_d$ となる。即ち、バルクからの寄与は界面領域からの寄与と同程度の大きさになる。もっとも、誘電率が大きい物質では、バルク内での遮蔽効果のために、バルクの寄与が減少するであろう。

(40) 式から分かるように、バルク項にはコヒーレント長が入ってくるので、原理的には、励起光の

入射角を変えて測定することでバルク項と表面項を区別することができる。

[続く 3 ページは 4 重極項の話であるが、要点のみを記す]

バルクの nonlinear source polarization のうちで leading-order nonlocal terms に関連するのは、等方的かつ均一な媒質では、 $P(\omega) = \gamma \nabla(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + (\delta - \beta - 2\gamma)(\mathbf{E} \cdot \nabla)\mathbf{E}$ の形を取る。第 1 項からの輻射 (longitudinal polarization による) を界面からの輻射と区別することはできない。longitudinal polarization (γ 項) から生成する p 偏光の振幅は $\mathbf{e}_p \cdot P_s^{\text{eq}}$ に比例する。ここで、 \mathbf{e}_p は p 偏光の偏光ベクトル、 P_s^{eq} はバルクの非線形分極 $P_b(\omega) = i\gamma k_s [\mathbf{E}(\omega_1) \cdot \mathbf{E}(\omega_0)]$ に対する実効表面分極である。

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_p \cdot P_s^{\text{eq}}(\omega) &= c[q_2 \mathbf{u}_x + (\varepsilon_2/\varepsilon') p \mathbf{u}_z] \{ [-\gamma(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})(q_s + q_2)^{-1}] [p \mathbf{u}_x + (\varepsilon'/\varepsilon_2) q_s \mathbf{u}_z] \} \\ &= -c\gamma p(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \\ &= \mathbf{e}_p [-\gamma(\varepsilon'/\varepsilon_2)(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{u}_z] \\ &= \mathbf{e}_p \cdot P_s^\gamma(\omega) \end{aligned} \quad (41)$$

$$P_s^\gamma(\omega) = -\gamma[(\varepsilon'/\varepsilon_2)][\mathbf{E}(\omega_1) \cdot \mathbf{E}(\omega_0)] \mathbf{u}_z \quad \text{surface polarization} \quad (42)$$

バルクの longitudinal polarization が持つ角度特性及び偏光特性は、surface polarization の性質 $P_s^\gamma \parallel \mathbf{u}_z$ を導入すればベクトル k_s を使わずに再現することができる。よってバルクの longitudinal polarization と表面分極の z 成分は区別できない。

媒質 1、2 がともに非線形性を持つときには、下式が成り立つ。

$$P_s^\gamma(\omega) = -\gamma_1[(\varepsilon'/\varepsilon_1)][\mathbf{E}(\omega_1, z=0) \cdot \mathbf{E}(\omega_0, z=0)] \mathbf{u}_z - \gamma_2[(\varepsilon'/\varepsilon_2)][\mathbf{E}(\omega_1, z=0^+) \cdot \mathbf{E}(\omega_0, z=0^+)] \mathbf{u}_z \quad (46)$$

バルクの longitudinal な非線形分極を表す上で、等価な表面非線形感受率は下のように表すことができる。

$$\chi_{s, \gamma \perp \perp \perp}^{(2)} = \gamma_1[\varepsilon'(\omega)/\varepsilon_1(\omega)] - \gamma_2[(\varepsilon'(\omega)/\varepsilon_2(\omega))] \quad (47a)$$

$$\chi_{s, \gamma \perp \perp \perp}^{(2)} = \gamma_1[\varepsilon'(\omega)/\varepsilon_1(\omega)][\varepsilon'(\omega_1)/\varepsilon_1(\omega_1)][\varepsilon'(\omega_2)/\varepsilon_1(\omega_2)] - \gamma_2[\varepsilon'(\omega)/\varepsilon_2(\omega)][\varepsilon'(\omega_1)/\varepsilon_2(\omega_1)][\varepsilon'(\omega_2)/\varepsilon_2(\omega_2)] \quad (47b)$$

⊥: z 方向、∥: x, y 方向 (面内)

$(\mathbf{E} \cdot \nabla)\mathbf{E}$ が無視できる場合には、2 つの中心対称を持つ媒質からの SF 応答は、実効的に下式で与えられる表面感受率テンソルを使って記述することができる。

$$\chi_{s, \varepsilon \phi \phi}^{(2)} = \chi_{s, s}^{(2)} + \chi_{s, \gamma}^{(2)} \quad (48)$$

ここで、 $\chi_{s, s}^{(2)}$ は表面の非線形感受率で、界面あるいは表面に局在する電流を記述しており、 $\chi_{s, \gamma}^{(2)}$ はバルクの longitudinal な非線形分極を表す。

2.6. Discussion

(省略)

3. EXPERIMENT

3.1. Isotropic media

等方的な媒質で感受率テンソルの成分で値を持つものについて、代表的な対称性に対するものが表 1 にまとめてある。付録 D に、対称性を追加したものをまとめておく。

以下は、ごく大雑把なまとめである。

「等方的」な表面では、面に垂直な鏡映面があるかどうかでテンソル成分が違ってくる。一つの鏡映面があるときには下の成分がノンゼロである。

$$\chi_{s, \perp\perp\perp}^{(2)}, \chi_{s, \perp\parallel\parallel}^{(2)}, \chi_{s, \parallel\perp\parallel}^{(2)}, \chi_{s, \parallel\parallel\perp}^{(2)}$$

鏡映対称がない場合には、上記に加えて次の成分もノンゼロになる。

$$\chi_{s, xyz}^{(2)} = -\chi_{s, yzx}^{(2)}, \chi_{s, xzy}^{(2)} = -\chi_{s, yxz}^{(2)}, \chi_{s, zxy}^{(2)} = -\chi_{s, zyx}^{(2)}$$

キラル分子の液面は、巨視的には等方的であるが、界面に垂直な鏡映面を持たない。

鏡映対称を持つ界面からの SFG, SHG の特徴：

2つの励起光の偏光が同じなら、生成する光は p 偏光になり、互いに直交するなら s 偏光になる。垂直入射では生成しない ($\chi_{s, \parallel\parallel\parallel}^{(2)} = 0$ だから)。

等方的な表面で C_{4v} 以上の対称性を持つときに、SFG テンソルは下の 4 つの成分が独立である。

$$\chi_{s, \perp\perp\perp}^{(2)} (\chi_{s, zzz}^{(2)}), \chi_{s, \perp\parallel\parallel}^{(2)} (\chi_{s, zxx}^{(2)} = \chi_{s, zyy}^{(2)}), \chi_{s, \parallel\perp\parallel}^{(2)} (\chi_{s, xzx}^{(2)} = \chi_{s, yzy}^{(2)}), \chi_{s, \parallel\parallel\perp}^{(2)} (\chi_{s, xxz}^{(2)} = \chi_{s, yyz}^{(2)})$$

偏光選択をした実験の話：省略

参照試料を使って干渉縞を作る話：省略

3.2. Anisotropic media

単結晶表面、再構成表面など。

$m3m(O_h)$ 対称および $432(O)$ 対称を持つ結晶の表面の対称性：

(110) 面：2 回対称 (111) 面：3 回対称 (001) 面：4 回対称

以下略

(電気双極子近似の妥当性に関する議論が 400~410 ページに出ている)