

## SFG スペクトルの形状について

(廣瀬・狩野合作)

### [要点]

1. SFG スペクトルは下のように SFG テンソルの 2 乗に比例する。

$$I^{\text{SFG}}(\omega) \propto |\chi^{\text{SFG}}(\omega)|^2 .$$

2. 一般に SFG テンソルは振動非共鳴項と振動共鳴項からなる。

$$\chi^{\text{SFG}}(\omega) = \chi^{\text{NR}} e^{i\phi} + \sum_{\nu} \frac{\chi_{\nu}}{\omega - \omega_{\nu} + i\Gamma_{\nu}} .$$

振動非共鳴項による電場は (双極子近似では) 表面状態が可視光または SFG 光と共鳴するときに値を持つので、振動共鳴項による電場とは位相に違いがあるとみなせる。即ち、共鳴の極大にあるときには  $\phi = \pm\pi/2$ 、共鳴から十分離れているが行列要素が大きいときで、その符号が  $\chi_{\nu}$  と逆符号のときに  $\phi = \pm\pi$  である。

3. 振動バンドが 2 本だけのとき (または十分離れているとき)

$\chi^{\text{SFG}}$  の 2 乗を取ると次のようになる。

$$|\chi^{\text{SFG}}|^2 = |\chi^{\text{NR}}|^2 + \frac{|\chi_{\nu}|^2}{(\omega - \omega_{\nu})^2 + \Gamma_{\nu}^2} + 2\chi^{\text{NR}} \frac{\chi_{\nu}(\omega - \omega_{\nu})}{(\omega - \omega_{\nu})^2 + \Gamma_{\nu}^2} \cos\phi - 2\chi^{\text{NR}} \frac{\chi_{\nu}\Gamma_{\nu}}{(\omega - \omega_{\nu})^2 + \Gamma_{\nu}^2} \sin\phi .$$

右辺の第 3 項は共鳴の前後で符号が反転してスペクトルに微分形を与える。官能基の向き ( $\theta$ ) が  $180^{\circ}$  反転すると  $\chi_{\nu}$  の符号も反転するので、微分形がどちらむきかによって  $\chi^{\text{NR}}\chi_{\nu}$  の符号がわかり、ひいては観測している官能基の配向を知ることが出来る。

右辺の第 3 項からは、通常のスเปクトルの線幅から求められるのが  $\Gamma_{\nu}$  の絶対値であるのに対して、SFG のスペクトル形にとってはその符号 (厳密には  $\chi^{\text{NR}}\chi_{\nu}\Gamma_{\nu}$  の符号) も重要であることがわかる。

3a: 非共鳴バックグラウンドが無視できるときには、スペクトル形はローレンツ関数で表されて赤外吸収スペクトルのスペクトル形と一致する。

3b: 非共鳴バックグラウンドが無視できないときには、シミュレーションを行わないと振動数やスペクトル幅を決めることが出来ない。

4. 振動バンドが近接して複数個存在するとき (一つの分子の異なる振動モード、異なる分子種、異なる吸着状態)

$\chi^{\text{SFG}}$  の 2 乗を取ると次のようになる。

$$\begin{aligned}
|\chi^{\text{SFG}}|^2 &= |\chi^{\text{NR}}|^2 + \sum_v \frac{|\chi_v|^2}{(\omega - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \\
&+ 2 \sum_v \chi^{\text{NR}} \left\{ \frac{\chi_v(\omega - \omega_v)}{(\omega - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \cos\phi - \frac{\chi_v \Gamma_v}{(\omega - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \sin\phi \right\} \\
&+ 2 \sum_{v, v' > v} \chi_v \chi_{v'} \frac{(\omega - \omega_v)(\omega - \omega_{v'}) + \Gamma_v \Gamma_{v'}}{[(\omega - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2][(\omega - \omega_{v'})^2 + \Gamma_{v'}^2]}
\end{aligned}$$

右辺の第1項から第3項まではそれぞれの振動バンドが与える SFG シグナルであり、上の考察があたりはまる。第4項はバンドのすそが重なるときに非共鳴バックグラウンドがなくても現れる。両方のピークの間では、(a)  $\chi_v \chi_{v'} > 0$  のときにはそれぞれの振動に共鳴して出来る電場が互いに打ち消し合ってくぼみを作ることを、逆に、(b)  $\chi_v \chi_{v'} < 0$  のときにはそれぞれの振動に共鳴して出来る電場が互いに強めあって場合によっては見かけ上のピークを作ることを示しており、シミュレーションをしないと正しい振動数とスペクトル幅が決められない。

また、スペクトル形に対して、第3項および第4項の  $\chi_v \Gamma_v$  と  $\Gamma_v \Gamma_{v'}$  の符号が重要な意味を持つ。

5. 非共鳴感受率の位相がゼロまたは  $\pm\pi$  に近いときには、 $\phi$  を fitting のパラメータに含めるのは統計処理として好ましくない。(単純に、 $\chi_v$  と  $\chi^{\text{NR}}$  の符号の問題に帰せられるべき問題であるから。)

6. スペクトル幅の原因が、吸着サイトの違いによる振動数ずれの場合(不均一広がり)の場合には、上に示した感受率に修正が必要になり、シミュレーションにも手直しが必要である。

Simulation によって求められた  $\chi^{\text{NR}}$ 、 $\chi_v$ 、 $\Gamma_v$ 、 $\omega_v$  から分子数  $N$  を見積もる。

分子当たりの分極率  $\beta_v$  が被覆率によって変わらないならば、下の関係が成り立つ。

$$\chi_v = N \beta_v$$

スペクトル幅  $\Gamma_v$  が均一幅の時には、

$$\int_0^\infty \frac{\beta_v}{(\omega - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{\beta_v}{\Gamma_v} = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_v}{N \Gamma_v}$$

は分子固有の値を持つ。よって、 $\chi_v / \Gamma_v$  が分子数に比例する量である(これは、ピークの高さ  $\chi_v^2 / \Gamma_v^2$  と半値半幅  $\Gamma_v$  の積でもなく、ピークの高さの平方根である)。

面積強度から分子数を見積もるのは危険である。

振動バンドが近接しているときな勿論、孤立したバンドでも3で示したように分子数によらないバックグラウンド項があるときには、面積強度は分子数の2乗に比例する「共鳴項だけ」から来るものに加えて、分子数に正比例する「共鳴項と非共鳴項の積」(非共鳴項が実数の時には複雑である。)が存在する。この項の寄与に対する適正な補正が出来ない限り、面積強度を分子数に結びつけるのは誤りである。

面積強度を分子数に正比例させるのはもってのほかであることは言うまでもない。

ここで、実験で観測される SFG スペクトルと分子の非線形分極率のつながりを確認しておこう。

1. SFG 信号の強度は、SFG 光の電場の二乗に比例する。

2. SFG 光の電場は、SFG 分極（非線形光学過程で発生した電氣的な振動双極子のベクトル）から生成する。この 2 つの量の間を結ぶ比例係数（L 係数）は、偏光方向に依存する。

3. 可視光と赤外光を用いたときの SFG 分極は、両方の入射光の電場と表面の巨視的な感受率（テンソル）の積で表される。（表面以外にも、水晶、GaAs、KDP 結晶など反転対称を持たない物質については、SFG 分極が生じる場合がある。）この分極は、媒質の電子的な性質に起因する振動非共鳴のバックグラウンド項と、分子振動に共鳴する項（振動共鳴項）より成り、後者は分子ごとに生成する分子分極のベクトル和で表すこともできる。（バックグラウンド項には、分子の電子遷移が可視光や SFG 光と共鳴することによって分極が強まる電子共鳴項が含まれ得る。）

厳密には、分子分極を発生させる感受率に対しては、分子が実際に感じる電場（局所場）をあてはめ、さらに、分子の配向によって分極の大きさが違っていることも考慮しなければならない。

4. 巨視的な感受率を分子分極の和（配向平均）として表すのが広く行われる。

5. スペクトル形を計算で再現するに当たって、レーザー光の線幅がスペクトル幅に比べて十分狭いときには、(a) 入射光の偏光が特定の組合せだけを用いる実験に対しては、感受率の表式を 2 乗することが許される。なぜなら、光電場はその実験中はどんなときも等しいと考えるからである。一方、(b) 異なった偏光の組合せに対する実験で得られるスペクトルを比較するときには、表面における光電場の強度が偏光により異なるため、フレネル係数を考慮し、さらに、分極と電場振幅をつなぐ L 係数が偏光方向によって異なることを考慮しなければならないので、発生する信号光の電場強度の 2 乗を取って比較する必要がある。

6. レーザー光の線幅が無視できないときには、発振の中心周波数からのずれにより電場強度が違ふことを考慮して、周波数ごとに分極を求め、その周波数での信号電場の 2 乗を取ってからレーザー線幅について周波数に対する積分をしなければならない。

スペクトル線に幅を与える原因ごとに分けて、それぞれの条件下での計算の方法を示すに当たり、まず次の量を定義する。

$\omega_{\text{IR}}$  : 赤外光の振動数

$\omega_v$  : 広がりが全くないとしたときの分子の吸収周波数

$\gamma_v$  : 均一広がりによる線幅（半値半幅）

$\Delta_{1/2}$  : 不均一広がりによる線幅（半値半幅）

$\beta_v$  : 分子 1 個当たりの SFG 分極率における行列要素（振動双極子とラマンテンソルの積に、ディメンジョンあわせるための定数がかかる）。正確には、可視光・赤外光の電場の方向および SFG 分極の偏光方向の組合せごとに指定される係数から成るテンソルである。従って、(ss) 偏光のとき以外は注意を要する。

$N$  : SFG 信号を与える分子の総数

$\chi^{\text{SFG}}$  : 巨視的な（表面としての）SFG 感受率。これも正確にはテンソルである。

**スペクトル線の線幅を表す Shape Function**

**均一広がり関数**は、面積を 1 に規格化したローレンツ関数で表される。媒質の周波数応答を表すローレンツ関数はしばしば複素形式で表し、位相遅れも含んで表現するが、スペクトル線の形を表すローレンツ関数は実数形式で書くことが多い：

$$g_L(\omega_{IR}:\omega_v) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2} \quad (1)$$

**不均一広がり関数**は、後で記すように原因によって異なる関数形を取るが、多くの場合はガウス関数で表される。

$$g_G(\omega_{IR}:\omega_v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp[-(\omega_{IR} - \omega_v)^2 / 2\sigma^2]$$

$$\sigma = \frac{\Delta_{1/2}}{\sqrt{2\ln 2}} \quad (2)$$

一般に光が媒質を分極するときに費やすエネルギーは、光電場と分極の時間変化率の積の時間平均  $\langle E(t) \frac{dP(t)}{dt} \rangle$  で与えられる。よって、赤外線吸収のような線形吸収を考えるとときには、通常複素感受率

の虚数部  $\text{Im}\left\{\frac{\alpha}{(\omega_{IR} - \omega_v) + i\gamma_v}\right\}$  をもってスペクトル形を議論する。複素感受率、およびその虚数部をとってスペクトル線の形とする議論について、興味のある人は付録 B を参照されたい。

## スペクトル線の広がりについて

分子のエネルギー準位は周囲からの摂動を受けるとシフトし、遷移周波数もシフトする。また、波動関数の時間因子 ( $\Phi(r,t) = \phi(r) \exp[2\pi i E t / h]$  の指数関数部分) の位相も変化する。これが遷移モーメント (行列要素) の位相因子になって光により誘起された分極の位相を変化させ、ひいては光による遷移の確率に時間変動を与える。これらの変動が示す統計的な性質によりスペクトルはいろいろな種類の広がりを持つことになるが、このようなスペクトル線の広がりには、均一広がり と 不均一広がり の 2 種類に分類される。

**均一広がり**とは、観測している分子のどの一つを見ても、全く等価な振る舞いをしている場合のスペクトル広がりである。言いかえるなら、スペクトル線の異なる (周波数軸上の) 位置が、異なる分子 (群) に対応していないものであり、その意味で、どの周波数をとって見てもスペクトルの質が均一である。この意味で、「均一な広がりをもつ」という。たとえば、注目する分子と他の分子との相互作用 (気相や液相での分子間衝突、近くの分子との電気的な相互作用、あるいは固体の格子振動との相互作用) がでたらめに起きるとスペクトル幅は生じるのだが (でたらめの程度やでたらめの様子で幅の大きさやスペクトル形が異なる)、平均すればどの分子についても全く区別がつけられないというときがある。そのようなときには、スペクトル線のどの部分を取っても、別段ことなる分子群に対応するわけではない。

一方**不均一広がり**は、スペクトル上の異なる周波数が異なる分子群に対応するような場合に生じる。(これだけの定義だと 2 つの異なる振動モードが明確な 2 つのピークとして現れているようなときも不均一「広がり」になってしまうので、それを避けるために) ふつう「不均一な広がり」という用語は、スペクトルの内部構造が不明確なときに用いる。たとえば、気体の分子が視線方向に運動していると、ドップラー効果のために、異なる速度の分子は異なる共鳴周波数を持つようになる。すなわち、一定の周波数で振動している電場や音波の中を運動している物体は、波の進行方向に沿った速度成分に比例した量だけシフトした周波数を感じてしまう。共鳴周波数自体は変わらないので、運動してい

る分子は静止している分子とは違った周波数の光を吸収・放出することになるのである。いろいろな速度のものが混在していれば、スペクトルに広がりが出る。そして、スペクトル上の異なる位置が異なる速度の分子群に対応する。また、固体中あるいは表面で、分子の環境が局所的に大きく異なり、かつ分子が観測時間内に動き回ったりしなければ、環境の差に対応するスペクトルの広がりが生じる。これも不均一な広がりである。不均一広がりを持つ対象を鋭いスペクトル幅の光で見ると、その周波数で印が付けられた特定の分子群だけを観測することが出来る。

ここで、興味深い問題が起きる。不均一広がりを与えるような対象を考え、注目する分子が動き回って次々と異なる環境を感じているときの吸収線を観測するとしたら、どのようなスペクトルが得られるのだろうか。個々の分子は、それぞれ異なる環境からスタートして、いろいろと動き回るとしよう。答えは、動き回りが激しくなると、不均一広がり幅が狭くなる（この現象を運動による先鋭化、motional narrowing、という。通常の NMR で試料を入れたキャピラリーを高速で回転させるのはこの効果を利用するためである）。その理由を説明しよう。そもそも、周波数軸でスペクトルを観測するという事は、「それぞれの周波数においてどれだけ強い電場が検出器にやってくるかを見る」ことである。立場を変えて、「時間的に見て、ある分子がどのような振動電場を出すか（あるいは吸収するか）を測定する」と見たてる。分子が異なる環境に移動することに、検出器には異なる振動電場が現れる。適当な時間間隔（すなわちスペクトル分解能の逆数）を決めて、この時間内に電場が何回振動するかを測って振動数を決定する。移動がそれほど起きないなら、ある測定では  $\omega_1$ 、別の測定では  $\omega_2$ 、といったように、異なる周波数が折々に観測されるであろう。この状態は不均一広がりのある状態と考えられる。しかし移動が頻繁になると、 $\omega_1$  かと思えば  $\omega_2$ 、 $\omega_2$  かと思えば  $\omega_1$ 、といった具合になり、平均するとどの観測でも同じ周波数を数えることになる。もちろん、単一のきれいな周波数の振動ではないから、スペクトルは「中央付近が鋭く、裾野が広がった」形になる。移動というモデルで説明したが、同じ考え方はいろいろな場合に適用できる。例えば、衝突による先鋭化（collisional narrowing）はよくある現象であり、水素結合の強さが変動することによるスペクトルの先鋭化の観測は、廣瀬 - 堂免研のオリジナルである。

## 1. 入射光にも分子の共鳴にもスペクトル広がりが全くない場合の取り扱い

赤外光の波数が  $\omega_v$  に厳密に一致したときのみ振動共鳴が生じる場合を考えよう。これは幅が狭い極限である。波数軸での積分を定義する必要があるので、ここでは面積強度を一定に保つデルタ関数を使う。

$$\chi^{SFG}(\omega_{IR}) = \chi^{NR} e^{i\phi} + N\delta(\omega_{IR} - \omega_v)\beta_v \quad (3)$$

厳密なことを言えば、ここで使っている  $\beta_v$  は個々の分子の分極率の集合平均である（詳細は *Appl. Spectrosc.* の論文を参照されたい）。 $\phi$  は、振動共鳴項と非共鳴項の間に（光の振動に対する追従速度の違いによって）生じ得る位相差である。

## 2. 入射光には広がりがなく、分子の共鳴に均一広がりだけがある場合

均一広がりだけがある場合には、すべての分子の遷移周波数が同一の中心周波数と広がりを持っている。広がりの様子（スペクトルの広がりを与える分子の応答 = 感受率）は（時間応答が指数関数的な減衰で与えられるなら）ローレンツ関数で表される。この時の SFG 感受率は下のようになる。

$$\begin{aligned} \chi^{SFG}(\omega_{IR}) &= \chi^{NR} e^{i\phi} + N\beta_v g_L(\omega_{IR} - \omega_v) \\ &= \chi^{NR} e^{i\phi} + \frac{1}{\pi} \frac{N\beta_v}{(\omega_{IR} - \omega_v) + i\gamma_v} \end{aligned} \quad (4)$$

よって、信号強度は下のように表される。

$$I^{SFG}(\omega_{IR}) \propto \left| \chi^{SFG}(\omega_{IR}) \right|^2 = \left| \chi^{NR} \right|^2 + \frac{1}{\pi^2} \frac{N^2 \beta_v^2}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2} + \frac{2N}{\pi} \chi^{NR} \beta_v \frac{(\omega_{IR} - \omega_v) \cos \phi - \gamma_v \sin \phi}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2} \quad (5)$$

第1項は赤外光の波数に対してフラットなバックグラウンド光、第2項は通常のローレンツ形をしたピークを与える。第3項はバックグラウンド項と振動共鳴項の間の干渉項で、 $\omega_{IR}$  が  $\omega_v$  より大きい小さいかにより、即ち共鳴周波数を境にして ( $\cos \phi$  がゼロでない限り) 符号が変わる項を持つので、スペクトル形に分散形を与える。そして、信号強度が最大になるピーク位置が中心波数から低波数側 ( $\chi^{NR} > 0$  の時) にずれる。従って、スペクトルが分散形を示すことは、スペクトル幅に均一幅があることおよび非共鳴バックグラウンドがあることの証明である。 ( $\cos \phi = 0, \sin \phi = 1$  である場合を考えればわかるように、逆は必ずしも言えないことに注意しよう。後で記すように、「共鳴ピークの前で応答の位相の変化が無視できるときには、分散型にならない」と記憶するのが良い。)

振動バンドが複数個ある場合には、(4)、(5) 式は下のよう書き換えられる。

$$\begin{aligned} \chi^{SFG}(\omega_{IR}) &= \chi^{NR} e^{i\phi} + N \sum_v \beta_v g_L(\omega_{IR} - \omega_v) \\ &= \chi^{NR} e^{i\phi} + \sum_v \frac{1}{\pi} \frac{N \beta_v}{(\omega_{IR} - \omega_v) + i\gamma_v} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} I^{SFG}(\omega_{IR}) &\propto \left| \chi^{NR} \right|^2 + \frac{N^2}{\pi^2} \sum_v \left[ \frac{\beta_v^2}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2} + \frac{2N}{\pi} \chi^{NR} \beta_v \frac{(\omega_{IR} - \omega_v) \cos \phi - \gamma_v \sin \phi}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2} \right] \\ &\quad + \frac{2N^2}{\pi^2} \sum_{v < v'} \frac{\beta_v \beta_{v'} [(\omega_{IR} - \omega_v)(\omega_{IR} - \omega_{v'}) + \gamma_v \gamma_{v'}]}{[(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \gamma_v^2][(\omega_{IR} - \omega_{v'})^2 + \gamma_{v'}^2]} \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式には、非共鳴項との間の干渉に加えて、振動共鳴バンドの間にバンド間の干渉によるへこみが出る ( $\beta_v \beta_{v'} > 0$  の時) ことが示されている。(5)、(7) 式で比例関係による表現を用いたのは、右辺に電場を含んでいないためである。以下では、この比例関係を等号とみなして書く場合もある。

### 3. 不均一幅だけがある場合

個々の分子は無限にシャープな吸収ピークを持っているが、吸収の位置が分子によって違うというのがここで考えることの基本である。固体表面の分子が持つ不均一幅の由来として欠陥サイトの存在などを想定するときには、その分布が統計的であるのか、ガウス関数で表せるのか、あるいは特定のサイトにあるものが特定の共鳴周波数を持ちまたそのサイトにいる分子の分布率が一定の割合にあるのか、等の検討が必要である。ここでは、ガウス関数であらわせるという条件が成立しているとする。(気相のドップラー効果による不均一幅には、熱平衡のボルツマン分布を運動エネルギー  $mv^2/2$  に適用する結果として、ガウス分布が現れる。ガウス分布は数学的に取り扱いやすい形であるから、必ずしもガウス分布になる理由がはっきりしていない場合でも「ガウス分布を仮定して」解析することがよくある。ガウス分布とローレンツ分布の違いは、幅と面積が同じ時の両者の形を比較してみると良く分かる。各自試すと良い。)

ガウス分布のときには、吸収の位置が  $\omega_v = \omega_v + \delta$  である分子の数が下式で与えられる。

$$n(\omega_{v'}) = n g_G(\omega_{v'} - \omega_v) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/2\sigma^2} \quad (8)$$

$$\delta = \omega_{v'} - \omega_v, \quad \sigma = \Delta_{1/2} / \sqrt{2 \ln 2}$$

赤外光の周波数が  $\omega_{IR}$  の時に生成する SFG 分極に寄与する分子は (分子ごとの吸収ピークは無限にシャープだから)、 $\omega_{v'} = \omega_{IR}$  となる分子だけである。よって、感受率は下式で表される。

$$\chi^{SFG}(\omega_{IR}) = \chi^{NR} e^{i\phi} + N \beta_v g_G(\omega_{IR} - \omega_v) = \chi^{NR} e^{i\phi} + \frac{N \beta_v}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(\omega_{IR} - \omega_v)^2/2\sigma^2} \quad (9)$$

(厳密に言えば、第 2 項は  $N \beta_v \delta(\omega_{IR} - \omega_{v'}) g_G(\omega_{v'} - \omega_v)$  を  $\omega_{v'}$  について積分したものである。) これより、SFG 強度に対する表式は下ようになる。簡単のために  $\delta = (\omega_{IR} - \omega_v)$  と書きなおすことにすれば、

$$I^{SFG} = |\chi^{SFG}(\omega_{IR})|^2 = \left| \chi^{NR} e^{i\phi} + \beta_v \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/2\sigma^2} \right|^2 \quad (10)$$

$$= |\chi^{NR}|^2 + \frac{N^2}{2\pi\sigma^2} \beta_v^2 e^{-\delta^2/\sigma^2} + 2\chi^{NR} \left( \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cos\phi \right) \beta_v e^{-\delta^2/2\sigma^2}$$

右辺第 2 項の線幅は (赤外スペクトルの線幅  $\Delta_{1/2}$  に対して)  $\sqrt{2} \Delta_{1/2}$  である。第 3 項は赤外スペクトルと同じ線幅を持つ。均一幅に対して現れた分散形はない。このことを、「ガウス型だと分散型にならない」と記憶するよりは、「共鳴ピークの前後で生じる応答の位相の変化が無視できるときには、分散型にならない」と記憶すると良い。どんな不均一なスペクトルでも、構成要素ごとには均一幅があり、その応答は個々の共鳴ピークの前後で位相が 90 度変わる。(複素感受率の実数部分の符号が反転する。即ち、複素数  $a + ib$  の指数表示  $re^{i\phi}$  の位相角  $\phi$  が 90 度進むということ。ちなみに、複素共役になるときは  $-\phi$  に変わり、全体の符号が変わるときには  $\phi$  が 180 度進む。) 従って、本来は (7) 式の  $N$  を  $N_v$  と変更し、 $N_v$  に  $\omega$  依存性をもたせ、その依存性がガウス分布のときどうなるかを論じなければいけない。これは次の項で論じることになる。本項の「不均一幅だけのとき」という設定は実現しないように思われるが、極限として考えておく必要はある。

複数の振動バンドがある場合には下ようになる。

$$\chi^{SFG}(\omega_{IR}) = \chi^{NR} e^{i\phi} + N \sum_v \beta_v g_G(\omega_{v'} - \omega_v) = \chi^{NR} e^{i\phi} + \sum_v \frac{N \beta_v}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/2\sigma^2}, \quad (11)$$

$$I^{SFG} = |\chi^{SFG}(\omega_{IR})|^2 = \left| \chi^{NR} e^{i\phi} + N \sum_v \frac{\beta_v}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\delta^2/2\sigma^2} \right|^2 \quad (12)$$

$$= |\chi^{NR}|^2 + \frac{N^2}{2\pi\sigma^2} \sum_v \beta_v^2 e^{-\delta^2/\sigma^2} + 2N \chi^{NR} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cos\phi \sum_v \beta_v e^{-\delta^2/2\sigma^2}$$

$$+ 2 \frac{N^2}{2\pi\sigma^2} \sum_{v < v'} \beta_v \beta_{v'} e^{-(\delta^2 + \delta'^2)/2\sigma^2}, \quad (\delta' = \omega_{IR} - \omega_{v'})$$

#### 4. 均一広がりと不均一広がり両方がある場合

不均一広がりによって分子ごとに共鳴周波数に違いがあり、さらに均一広がりによってそれぞれの共鳴周波数に幅があるという一般的に見られるケースを考える。

赤外光の周波数が  $\omega_{IR}$  の時に生成する SFG 分極についてみると、共鳴周波数（中心周波数）として  $\omega_v$  を持つ（ $N g_G(\omega_v - \omega_v)$  個の）分子は、均一広がりによって  $\omega_{IR}$  に重なった部分（ $g_L(\omega_{IR} - \omega_v)$  の重率を持つ）で分極に寄与する。即ち、 $\omega_{IR}$  における分極のうちの振動共鳴項は下のように書ける。

$$\begin{aligned} \chi^R &= \int N g_G(\omega_v - \omega_v) \beta_v g_L(\omega_{IR} - \omega_v) d\omega_v \\ &= \int \left\{ N \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp[-(\omega_v - \omega_v)^2 / 2\sigma^2] \right\} \left\{ \frac{\beta_v / \pi}{(\omega_{IR} - \omega_v) + i\gamma} \right\} dv' \end{aligned} \quad (13)$$

右辺の積分の中の第 1 項が表しているのは、不均一広がりによって共鳴波数が中心波数  $\omega_v$  からシフトして波数  $\omega_v$  になっている群に属する分子の数に由来する効果である。第 2 項は、このシフトした共鳴周波数  $\omega_v$  を中心とする均一幅のスペクトル（つまり  $\omega_{IR}$  を入射したらどれだけ感じるかを表すもの）である。右辺の全体は、両者がたたみこみ積分で重なる効果を表す。掛け算の第 2 項は、 $\gamma$  がゼロの極限でデルタ関数になって上式が不均一幅だけの時に示した式と一致することに注意しよう。感受率  $\chi^R$  に積分が現れた理由は次の通りである：

各分子の分極の（ $\omega_{IR}$  での）振動の位相が揃っているので、分子全体からの寄与は分子分極について積分したものを巨視的な感受率とした式で表すことができる。よって、SFG を与える非線形感受率として下式が得られる。

$$\chi^{SFG}(\omega_{IR}) = \chi^{NR} e^{i\phi} + \frac{N\beta_v}{\pi\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\delta^2/2\sigma^2}}{(\omega_{IR} - \omega_v - \delta) + i\gamma} d\delta \quad (\delta = \omega_v - \omega_v) \quad (14)$$

よって、SFG 強度は下のようになる。

$$\begin{aligned} I^{SFG}(\omega_{IR}) &= |\chi^{SFG}(\omega_{IR})|^2 = |\chi^{NR}|^2 + \frac{N^2 \beta_v^2}{2\pi^3 \sigma^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\delta^2/2\sigma^2}}{(\omega_{IR} - \omega_v - \delta) + i\gamma} d\delta \right|^2 \\ &+ 2\chi^{NR} \frac{N\beta_v}{\pi\sqrt{2\pi\sigma}} \left\{ \text{Re} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\delta^2/2\sigma^2}}{(\omega_{IR} - \omega_v - \delta) + i\gamma} d\delta \right] \cos \phi \right. \\ &\quad \left. + \text{Im} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\delta^2/2\sigma^2}}{(\omega_{IR} - \omega_v - \delta) + i\gamma} d\delta \right] \sin \phi \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

（念押し：感受率の段階で積分した結果を 2 乗して SFG 強度を求めているのは、各分子あるいは試料面の各部分からの SFG 電場が位相をそろえて（コヒーレントに）重なっていると考えることに対応する。よって、この仮定に疑義がある場合にはそれに相応した変形が必要である。）

なお、下の恒等式を使って（ $a$  と  $b$  を  $\chi^{NR} \cos \phi$  と  $\chi^{NR} \sin \phi$  に、 $f(x)$  と  $g(x)$  を積分結果の実数部と虚数部に対応させる）強度式を書き替えた方が数値計算がやさしくなるかも知れない。

$$\begin{aligned} &[a + \int f(x) dx]^2 + [b + \int g(x) dx]^2 \\ &= \frac{1}{2} \{ [\int (f(x) + g(x)) dx + (a+b)]^2 + [\int (f(x) - g(x)) dx + (a-b)]^2 \} \end{aligned} \quad (16)$$

## 5. レーザー光の波数広がり を考慮するときの取扱い

測定に使用する赤外光に波数広がりがある場合、「波数  $\omega_{IR}$  の赤外光」を照射しているときの赤外光が実際には中心波数  $\omega_{IR}$  のまわりに周波数広がりを持っている。そのため、生成する SFG 光にはこの広がりによって共鳴条件を異にして生じる成分が混ざっている。ここでは、この広がりによる効果を取り入れる方法を考える。



「測定に使う赤外光は周波数が異なる成分を含む」ということは、「赤外光は周波数によって電場振幅が違うがゼロではない成分からなる」ということである。よって、SFG 光への寄与は、電場によって生じる分極のレベルで考えなければならない（感受率レベルで考えればことが済むのは、電場振幅が一定であるとみなせるときだけである）。

「中心周波数が  $\omega_{IR}$  の赤外光パルス」の中に含まれる周波数  $\omega_{IR'}$  の赤外光の振幅を表すための shape function を  $f(\omega_{IR}; \omega_{IR'})$  とおく。この関数に対する「規格化条件」は、(1) 中心周波数での振幅を 1 として振幅の相対比で定義する場合、(1') 中心周波数での強度を 1 として光の相対強度（即ち、振幅の 2 乗）で定義する場合、(2) 幅が変化してもパルス当たりのエネルギーが一定に保たれるとする場合などで違ったものになる。このことは、モノクロメーターで測定した赤外パルスのスペクトル形を使って計算スペクトルを求める場合や、いくつかの違った日時に測定したスペクトルを比較する時には十分注意しなければならない。

周波数に幅を持って発振している赤外光パルスについては、周波数が異なる成分の間にコヒーレンスがある場合にはそれを反映して異なる周波数の SFG 電場ベクトルについて取った「和の 2 乗」を、コヒーレンスがない場合には異なる周波数の SFG 電場の「2 乗の和」を、それぞれ実験結果と対比しなければならない。CARS の経験からすると、後者が当てはまると考えて良さそうである。この話題について興味のある人は付録 C を参照されたい。

観測する SFG 光に含まれる周波数成分の間にコヒーレンスがない場合には、SFG 信号の強度が下式で与えられる。

$$I^{SFG}(\omega_{IR}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \{ [f(\omega_{IR}' = \omega_{IR} + \delta_{IR}; \omega_{IR})]^2 [\chi^{SFG}(\omega_{IR}')]^2 \} d\delta_{IR} \quad (17)$$

観測する SFG 光に含まれる周波数成分の間に完全なコヒーレンスがある場合の信号強度は；

$$I^{SFG}(\omega_{IR}) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\omega_{IR}' = \omega_{IR} + \delta_{IR}; \omega_{IR}) \chi^{SFG}(\omega_{IR}')] d\delta_{IR} \right|^2 \quad (18)$$

上の式で、 $\chi^{SFG}(\omega_{IR}')$  は、スペクトル幅の内容に合わせて 1~4 で求めたものを使用する。また、コヒーレントな重ね合わせでは、周波数が違うことによる位相の系統的なずれは考慮されていない。

ここで取り上げたすべてのケースに当てはまることであるが、入射光が持つ空間的な広がりについては、波面ではコヒーレンスが保たれているとする平面波の仮定をしている。もし、場所が離れた位置では光の振動の位相に相関がないとみなされる場合、あるいは、SFG 分極の間に位相相関がない（違った場所からの SFG 光はコヒーレンスを持たない）と考えられる場合には、その部分ごとの 2 乗和をとらなければならない。但し、このコヒーレンス云々の議論は純粋に光電場に関するものであって、違った分子がまじっているかどうかは関係しない。（光にとって、相互作用をするかどうかは問題であって、分子が同じかどうかは関知しない。）

## 付録

### A. 数学公式

（積分）

（ローレンツ関数）

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2 + a^2} = \pi / a$$

$$\frac{1}{x + ia} = \frac{x - ia}{x^2 + a^2}$$
(A1)

であるから、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Re}\left\{\frac{1}{x + ia}\right\} dx = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{Im}\left\{\frac{1}{x + ia}\right\} dx = -\pi \quad .$$
(A2)

(ガウス関数)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right] dx = \sqrt{2\pi}\sigma \quad .$$
(A3)

ガウスの正規分布では、 $\sigma$  は標準偏差になる。また、 $x$  軸上の点  $x = \sigma$  は関数の変曲点であり、そこで  
の分布は最大の  $0.606 (= e^{-1/2})$  倍である。

(デルタ関数)

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\sin xL}{\pi x} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{\alpha^2 + x^2} \quad .$$
(A4)

**improper functions**

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

$$\delta_+(x) + \delta_-(x) = \delta(x), \quad \delta_+(x) - \delta_-(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{i\pi} \frac{x}{\alpha^2 + x^2}$$
(A5)

## B. 光吸収のスペクトル形が複素感受率の虚数部分で表されること

入射光の電場が媒質に分極を作る。これは、古典電磁気学で  $P = \chi E$  と表される過程である。 $\chi$  を複素数で書けば、 $E$  と  $P$  の大きさの比だけでなく位相差も表すことができる。すぐ後で説明するが、 $\chi$  の位相（従って  $P$  と  $E$  の位相差）が 0 度から 180 度までの間は、電場から物質系へエネルギーが流れて光吸収が起きる。その効果は 90 度のとき最も顕著である。180 度から 270 度を通して 360 度（0 度）までは、エネルギーが逆に流れて誘導放出（光の増幅）が起きる。さらに、もし  $P$  と  $E$  の位相差が 0 度もしくは 180 度なら、エネルギーは光と物質の間で移動しない。物質系と光電場の相互作用エネルギーは  $-P \cdot E$  であり、0 度と 180 度で極小と極大になるが、今考えているのはエネルギーが時間的に変化する割合であり、相互作用エネルギーの時間微分を論じていることに注意しよう。量子力学を使うと、レーザー光のように光電場の位相がきれいにそろっているコヒーレントな光電場と相互作用する物質の  $\chi$  は、位相を周期的に変化させることがわかる。その周期は遷移双極子と電場の積をプランク定数で割ったものになり、ラビ周波数と呼ばれる。つまり、物質系が下側のエネルギー準位にあるとき、光は最初わずかに吸収されはじめ、その後非常に速く吸収される状態を通して上のエネルギー準位に遷移する。そうすると、今度は光が放出されるようになり逆の変化をして下準位に戻る。さて、

エントロピーが低いレーザー電場の中に置かれたために物質系のエントロピーも下がった物質系のコヒーレンスは、緩和過程（熱力学の第二法則によってエントロピーが増加する過程）により失われる。つまり、光との相互作用が始まって分極の位相が変化しはじめると、確率的にはあるが「緩和時間内に必ず1度」は相互作用前の状態（すなわち下準位）引き戻される。従ってラビ周波数と緩和時間の積が、物質系に光で誘起された「定常的な分極の位相」の（光がないときからの）ずれの程度を与える。別の言葉で言うなら、「光吸収」の起きやすい90度に向けて緩和時間内にどの程度まで近づくかが吸収強度を決定する要素であり、その平均値が光吸収の強度を決める。もちろん、ラビ周波数を与える「遷移双極子」と「光電場」の積が大きければ吸収の強さが増す。逆に、ラビ周波数に比べて緩和の速度が無視できるときは、90度（最大吸収）と270度（最大放出）の間を何度となく往復するので、平均としては吸収も放出も起きないので「吸収が飽和」する。上記したことの要点は：

「光は物質系に分極を誘起する」

「生じた分極と入射した光電場の位相差によって光の吸収や放出が起きる」

「物質系の挙動を正確に記述するのが量子力学である」

「コヒーレントな光とコヒーレントな双極子の相互作用を表す上では、古典的な電磁気学で十分である」

「ラビ周波数と緩和速度の比較が本質的に重要である」

このように、通常の光吸収過程における電気双極子の挙動は、摩擦がある板の上で物体（＝熱力学第二法則に従う系）を無理に動かそうとする（＝コヒーレントな光電場による強制振動）と、少し遅れてついてくる様子（誘起された双極子の定常的な「スリップ」が緩和によって引き起こされる）に似ている。光吸収の強さは、単位時間あたりどれだけのエネルギーが光から媒質へ流れたかを表している。その過程は、まず媒質の振動モードが光を吸収し、媒質がそのエネルギーを熱または光（自然放出光）に変えるものである（緩和過程）。媒質に流入する電気的なエネルギーフラックスは、印加した電位差と流れた電流の積になる。上の考察から、スペクトル線の形が複素感受率の虚数部で与えられることが分かるが、もう少し具体的に数式を用いて解析してみると次のようになる。

ここで考える系では、電圧の傾斜（単位長さあたりの電位差）は光電場の強さである。また、分子に流れる電流は、分極の時間変化になる。なぜなら、たとえば伸縮振動では、ある時刻の振動の変位  $x$  と実効的な部分電荷  $q$  を掛けた  $qx$  が、その時刻の分極にあたるからである。これを時間で微分すると、電荷は変化しないが振動による  $x$  が変化するので、電荷 × 電荷の速度 = 電流になる。よって、光吸収の大きさは下式で与えられる。

$$E(t) \frac{dP(t)}{dt} \quad (B1)$$

このことが、スペクトルが均一広がりをもつときにローレンツ関数が現れることと密接に関係していることを説明しよう。まず、分極が光電場にどのように追従するかを知らなければ先に進めない。そこで、1個の分子の電気双極子  $qx$  の時間変化を考える。 $x$  は分子振動の変位だと考えればよく、 $q$  は振動遷移の電気双極子をつくる実効的な電荷と考える。 $x$  は、力場の中で調和振動すると同時に緩和するが、外部から入射する光がある限りその電場で強制的に振動を続ける。これを式で書くと

$$m \left( \frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_v^2 x \right) = E(t) = qE_0 \cos \omega t = qE_0 \operatorname{Re}[e^{-i\omega t}] \quad . \quad (\text{B2})$$

$x$  は入射光電場と同じ振動数で振動する。ここに現れるものは、微分（無限小演算）を含めてすべて和と差であるから、複素形式で上の方程式を解いてから実数部だけを取り出してもよい。そこで、

$x = Ae^{-i\omega t}$  とおけば、 $\frac{de^{-i\omega t}}{dt} = -i\omega e^{-i\omega t}$  の関係から  $-\omega^2 A - 2i\omega\gamma A + \omega_v^2 A = (q/m)E_0$ 、つまり

$$x = \frac{(q/m)E_0 e^{-i\omega t}}{-\omega^2 - 2i\omega\gamma + \omega_v^2} \quad (\text{B3})$$

である。よって、複素表示の分極は

$$\tilde{P}(t) = n \times qx = \frac{nq^2/m}{-\omega^2 - 2i\omega\gamma + \omega_v^2} \cdot E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{B4})$$

となる。さらに、光の振動数にくらべて「共鳴からのずれ」は非常に小さいことを利用する。共鳴の近くでの吸収線の形を議論するときには、 $\omega \approx \omega_v$  と近似して、

$$-\omega^2 - 2i\omega\gamma + \omega_v^2 = (\omega_v - \omega)(\omega_v + \omega) - 2i\omega\gamma \approx 2\omega_v [(\omega_v - \omega) - i\gamma] \quad (\text{B5})$$

のように変形すると、結局、

$$\tilde{P}(t) = \frac{nq^2/m}{-\omega^2 - 2i\omega\gamma + \omega_v^2} \cdot E_0 e^{i\omega t} = \frac{nq^2/(2m\omega_v)}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} E_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{B6})$$

という結果が得られる。この分極  $P$  を時間で微分すると、

$$\frac{d\tilde{P}(t)}{dt} \approx \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} E_0 e^{-i\omega t} \quad , \quad (\text{B7})$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left[ \frac{d\tilde{P}(t)}{dt} \right] &= \operatorname{Re} \left[ \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} \right] \operatorname{Re}[E_0 e^{-i\omega t}] - \operatorname{Im} \left[ \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} \right] \operatorname{Im}[E_0 e^{-i\omega t}] \\ &= \operatorname{Re} \left[ \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} \right] E_0 \cos \omega t + \operatorname{Im} \left[ \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} \right] E_0 \sin \omega t \end{aligned} \quad (\text{B8})$$

である。 $\cos \omega t \times \sin \omega t = \frac{1}{2} \sin 2\omega t$  の時間平均はゼロ、 $\cos \omega t \times \cos \omega t = (1/2)[1 + \cos 2\omega t]$  の時間平均は  $1/2$

となることに注意すると、 $E(t) \frac{dP(t)}{dt} = E_0 \cos \omega t \times \operatorname{Re} \left[ \frac{d\tilde{P}}{dt} \right]$  の時間平均が

$$\left\langle E(t) \frac{dP(t)}{dt} \right\rangle_{\text{time}} = \operatorname{Re} \left[ \frac{-\frac{1}{2}inq^2/m}{(\omega_v - \omega) - i\gamma} \right] E_0^2 \times 1/2 = \operatorname{Im} \left[ \frac{+\frac{1}{2}nq^2/m}{(\omega - \omega_v) + i\gamma} \right] \frac{E_0^2}{2} \quad (\text{B9})$$

となる。これが光吸収の強度を入射光の周波数  $\omega$  の関数として書いたものになっていることから、 $\omega$

$\omega_{\text{IR}}$  と書き直して、先に与えたように  $\operatorname{Im} \left\{ \frac{\alpha}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_v) + i\gamma_v} \right\}$  をもってスペクトル形を議論するので

ある。

複素感受率の位相が入射光の周波数によってどのように変化するかを、幅と  $\gamma$  との関係をとらえて定性的および定量的に整理しておくといよい。各自確かめてみよう。SFG の非共鳴バックグラウンドが非共鳴の感受率を起源とするとき、 ${}^{\text{NR}}e^{i\phi}$  の  $\phi$  がどのような値になるべきかも考えてみよう。

### C. 入射光にスペクトル幅があるときの SFG スペクトルについて

入射光の周波数に広がりがある場合を具体的に想定してみよう。1 次のコヒーレンスという切り口からは、1) 空間的に広がりを持った光ビームが異なる場所で異なる周波数になっている場合 (異なる場所で異なる種から発振・発生増幅し、しかも横モードが成立していない場合)、2) 電場の振幅や位相などが変動するために周波数軸上で幅が出る場合、3) その両方がある場合、に分けられるであろう。

1) の場合には、括弧内に示した「起源」から、異なる場所で生成した SFG 光の間にコヒーレンスはないと考えるのが自然であろう。

2) の場合には、SFG スペクトルの発生を表す式を実時間上で表し、入射電場の統計的性質を考えながらフーリエ変換して、周波数軸上の表現に戻す必要があるであろう。つまり、2 次の非線形双極子

$$P^{(2)}(t) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) E(t_1) E(t_2) dt_1 dt_2, \quad E(t) = E_{\text{vis}}(t) + E_{\text{IR}}(t) \quad (\text{C1})$$

を出発点にして考え直すのである。また、周波数表現の感受率を次のように定義する。

$$\chi^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = \int \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) e^{-i\omega_1(t-t_1)} e^{-i\omega_2(t-t_2)} dt_1 dt_2 \quad (\text{C2})$$

各電場が完全に単色であると仮定すると

$$E_{\text{vis}}(t) = \frac{1}{2} \hat{E}_{\text{vis}} e^{-i\omega_{\text{vis}} t} + c.c., \quad E_{\text{IR}}(t) = \frac{1}{2} \hat{E}_{\text{IR}} e^{-i\omega_{\text{IR}} t} + c.c. \quad (\text{C3})$$

より、SFG に関係する電場の積の部分は

$$E(t_1) E(t_2) = \frac{1}{4} \hat{E}_{\text{vis}} \hat{E}_{\text{IR}} e^{-i\omega_{\text{vis}} t_1} e^{-i\omega_{\text{IR}} t_2} + c.c. \quad (\text{C4})$$

である。 $\hat{E}_{\text{vis}}$  は  $\omega_{\text{vis}}$  の光の複素振幅である。そうすると

$$\begin{aligned} P^{\text{SFG}}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} P^{\text{SFG}}(t) e^{-i\omega t} dt \propto \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) \hat{E}_{\text{vis}} e^{-i\omega_{\text{vis}} t_1} \hat{E}_{\text{IR}} e^{-i\omega_{\text{IR}} t_2} dt_1 dt_2 e^{i\omega t} dt \\ &= \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) \hat{E}_{\text{vis}} e^{-i\omega_{\text{vis}}(t-t_1)} \hat{E}_{\text{IR}} e^{-i\omega_{\text{IR}}(t-t_2)} dt_1 dt_2 e^{i(\omega - \omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}})t} dt \end{aligned} \quad (\text{C5})$$

$$\begin{aligned} &= \chi^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}) \hat{E}_{\text{vis}} \hat{E}_{\text{IR}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\omega - \omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}})t} dt \\ &\propto \chi^{(2)}(\omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}}) \hat{E}_{\text{vis}} \hat{E}_{\text{IR}} \delta(\omega - \omega_{\text{vis}} - \omega_{\text{IR}}) \end{aligned} \quad (\text{C6})$$

という良く見る形が出る。(C5) 式までは、 $\hat{E}_{\text{IR}}(t)$  および  $\hat{E}_{\text{vis}}(t)$  のように振幅が変化する場合でも適用可能な表現と見ることができる。

それでは、いわゆるフーリエ限界 (Fourier transform limit) とよばれる場合、たとえば赤外パルス
 について「搬送波の中心周波数が  $\omega_{IR}$  で、その振幅が IR パルス電場の波形で  $E^0_{IR}(t)$ 」のような場合
 に、SFG スペクトルはどのように求めるべきであろうか。答えは、 $E^0_{IR}(t)$  および  $E^0_{vis}(t)$  のフーリエ
 変換を  $\hat{E}_{IR}(\omega)$  および  $\hat{E}_{vis}(\omega)$  と書き、 $\chi^{(2)}(\omega_{vis}, \omega_{IR})$  と  $\hat{E}_{IR}(\omega_{IR})$  を  $\omega_{IR}$  でたたみこみ積分し、さらに
  $\hat{E}_{vis}(\omega_{vis})$  を  $\omega_{vis}$  でたたみこみ積分して得られる非線形双極子の絶対値の二乗が、信号強度のスペク
 トルを与えると思われる (きちんと証明していない)。なお、(18) 式は、赤外光にだけ幅を与え
 たときのたたみこみ積分であり、この議論と整合性を持っている。

最後に、電場に単色性が無く、従って位相が確率変数になっているとき、(C5) 式をどのように
 取り扱うべきかは、残された課題である。(17) 式の関係が導けるのはどんなときかを考える必要
 がある。密度行列の時間発展方程式の中で  $E$  に所期のランダムな時間依存を導入し、「電場との相
 互作用によるみかけの位相緩和」を含むマスター方程式を求め、それから二次非線形感受率を与え
 る密度行列成分を調べる必要があるのかもしれない。そんなことはせずに、(C5) 式を確率変数に
 ついての積分式とみなし、強引に平均化を行って、期待値や高次モーメントを導けばよいのもし
 れない。