

SFG スペクトルの解析便覧

スペクトルのシミュレーション

パラメーターは、振動数 ω_v 、スペクトルの半値半幅 Γ_v 、振動分極率 χ_v 、非共鳴分極率 χ^{NR} 、共鳴分極—非共鳴分極間の位相因子 ϕ である。

振動バンドが 1 本だけのとき：

$$I(\omega_{SF} = \omega_{IR} + \omega_{vis}) = |\chi^{NR}|^2 + \frac{|\chi_v|^2}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} + 2\chi^{NR} \frac{\chi_v(\omega - \omega_v)}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \cos\phi - 2\chi^{NR} \frac{\chi_v\Gamma_v}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \sin\phi \quad .$$

複数の振動バンドが近接して存在するとき：

$$I(\omega_{SF} = \omega_{IR} + \omega_{vis}) = |\chi^{NR}|^2 + \sum_v \frac{|\chi_v|^2}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} + 2\chi^{NR} \sum_v \left\{ \frac{\chi_v(\omega - \omega_v)}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \cos\phi - \frac{\chi_v\Gamma_v}{(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2} \sin\phi \right\} + 2 \sum_{v, v' > v} \chi_v \chi_{v'} \frac{(\omega - \omega_v)(\omega - \omega_{v'}) + \Gamma_v\Gamma_{v'}}{[(\omega_{IR} - \omega_v)^2 + \Gamma_v^2][(\omega_{IR} - \omega_{v'})^2 + \Gamma_{v'}^2]} \quad .$$

(解説)

1. SFG スペクトルは、SFG テンソルの 2 乗に比例する。

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

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。

$$\chi^{SFG}(\omega) = \chi^{NR} e^{i\phi} + \sum_v \frac{\chi_v}{\omega - \omega_v + i\Gamma_v} \quad .$$

振動非共鳴項がある場合には、右辺 2 行目第 1 項が $\omega_{IR} = \omega_v$ の左右で符号を逆転する。そのために、スペクトルの形に非対称が生じたり、へこみが出たりする。

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、 ω_{IR} が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く、その符号が χ_v と逆符号のときに $\phi = \pm\pi$ である。但し、予備的な解析で非共鳴感受率の位相がゼロまたは $\pm\pi$ に近くなったときには、 ϕ 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、 χ_v と χ^{NR} の符号の問題に帰せられるべき問題であるから。)

3. 振動バンドが近接して複数個存在する場合の式で、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無くても現れる。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り、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。

よって、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、第3項および第4項から、スペクトル形を決める因子として $\chi_v \Gamma_v$ および $\Gamma_v \Gamma_v$ の符号が重要な意味を持つことがわかる。

4. 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（不均一広がり）の場合には、上に示した感受率に修正を加える必要があり、シミュレーションにも手直しが必要である。

SFG スペクトルから分子数の変化を見積もる。

原則的には、観測したスペクトルのシミュレーションを行って得られるパラメータ χ_v と Γ_v のうちの χ_v から分子数 N を見積もる。

もしピークに大きな非対称がなく、スペクトル幅に違いがないときには、ピーク強度を線幅の2乗で割ったものが分子数の2乗に比例する、と見なしておおむね差し支えがないであろう。

(解説)

分子当たりの分極率 β_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 Γ_v が均一幅の時には、分子当たりの感受率の虚数部分をピークの広がりにならって積分したものは一定である（線形吸収の面積強度）。（不均一広がりが効いているときでも、 β_v が変わらなければ近似的には使える。）よって、

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

即ち、 χ_v は分子数に比例する量である（これは、ピークの高さ $\chi_v^2 \Gamma_v^2$ と半値幅 Γ_v の積ではなく、ピークの高さの平方根と半値幅 Γ_v の積である）。

面積強度（非共鳴項がないときにはピークの高さ $\chi_v^2 \Gamma_v^2$ と半値幅 Γ_v の積になる）が分子数に比例すると考えるのは誤りである。

振動バンドが近接しているときでも孤立したバンドでも、分子数によらないバックグラウンド項があるときの面積強度は、分子数の2乗に比例する「共鳴項だけ」から来るものと、分子数に正比例する「共鳴項と非共鳴項の交差項」が存在する。この項の寄与を考慮し、加えて面積強度は線幅に逆比例することを加味しない限り、面積強度を分子数に結びつけるのは誤りである。