フィッティング概説

最小２乗法

SFG スペクトルの強度パターンを表す表式を使って、観測されたスペクトルを再現するようにパラメータの値を最適化する。その際には、初期値として代入する値が正しい値に近いものであると仮定して、実測強度値と計算値の差分に対してテーラー展開の 1 次項を取る直線近似を適用する。すなわち、連立 1 次方程式を解いてパラメータに対する補正項を求めるのである。測定値ごとに求めた展開係数（1 次の偏微分係数）が作る行列がヤコビアン行列である（概略は付録 B、詳細は成書を参照されたい）。

フィッティングに当たっては、パラメータに補正を加えて次の計算を行う、という手順を、パラメータに対する補正が無視できる小ささになるまで繰り返す（逐次近似）。筆者が書き下した、MathCad によるプログラムを使った計算では、指定された範囲のプログラムをコピー・ペーストによって、必要な回数分だけ積み重ねる（逐次近似）。

本稿では、スペクトル線の広がりおよび赤外光の広がりに対していくつかの条件を想定して、ヤコビアン行列の行列要素の表式を示す。MathCad によるプログラムでは、振動バンドの数が 1 本の場合から 4 本の場合について、それぞれの条件に対するプログラムを書き下す。また、振動バンドの数が 2 本の場合については、（フェルミ共鳴で出現するバンドを想定して）、両者の均一幅を同じにおいたものも考慮する。

A. 振動バンドのスペクトル幅が均一幅だけの場合。

B. 振動バンドのスペクトル幅には均一幅と不均一幅の両方が含まれる場合。不均一幅に対してはガウス分布を仮定する。

　　B1. 不均一幅を固定して、他のパラメータを最適化する。

　　B2. 不均一幅もパラメータに含めて最適化する。

a. 励起光に用いる赤外光のスペクトル幅が振動バンドの幅に比べて無視できる場合。

b. 励起光に用いる赤外光のスペクトル幅が振動バンドの幅と同程度以上である場合。

　　b1. 1 つのパルスの中で波数が異なる成分の間には完全なコヒーレンスがあると見なす計算。

　　b2. 1 つのパルスの中で波数が異なる成分の間にはコヒーレンスが無いと見なす場合。

具体的には、次の 9 種類の実験条件に対する解析式を示す。それぞれに対する MathCad プログラムは別々のフォルダーに納めてある。

夫々のフォルダーには、振動バンドの数が 1 ~ 4 本観測されている場合について、偏光条件が同じでしかも同じ波長間隔で測定したデータファイルの 1 ~ 4 個分に同時解析を実施するためのプログラムと、偏光条件が異なる 2 個のデータファイルを同時に解析するためのプログラムが、それぞれ別のフォルダーに納めてある。

下に記すフォルダー名では、初めの記号が上記の条件（A, B1, B2, a, b1, b2）の組み合わせを表し、最後に付け加わる記号は計算強度の内容を表し、赤外線の幅にわたる電場の積分を取ってから 2 乗するものと（sqr(Integ)）、電場を 2 乗してから積分を取るもの（Integ(sqr)）である。また、振動スペクトルの幅が不均一幅を持つ場合については、Voight 関数を使った計算を行う。その際に、不均一幅を固定する方式（Voightx）とパラメータに加える方式（Voight）を考えてある。

(1) Aa SFG_fit

スペクトル幅も赤外線の線幅も考慮しないという、最も単純なフィット式。

(2) Ab1 SFG fit_sqr(Integrn)

赤外パルスにスペクトル広がりがあり、広がり内部で波数が異なる成分の間にコヒーレンスがあるとする。即ち、発生する SFG 光の波数が広がった成分の電場振幅について積分してから 2 乗したものが SFG 強度であるとする。

(3) Ab2 SFG fit_Integrn(sqr)

赤外パルスにスペクトル広がりがあり、広がり内部で波数が異なる成分の間にコヒーレンスがないとする。即ち、発生する SFG 光の波数が広がった成分ごとの電場振幅の 2 乗を積分したものが SFG 強度であるとする。

(4) B1a SFG_fit(Voightx)

(1) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅を固定する。フィット式としては (2) と同じで線幅が $\sqrt{2}$ 倍になるだけ。

(5) B1b1 sqr(Integrn)Voightx

(2) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅を固定する。

(6) B1b2 Integrn(sqr)Voightx

(3) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅を固定する。

(7) B2a SFG_fit(Voight)

(1) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅もパラメータに含める。

(8) B2b1 sqr(Integrn)Voight

(2) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅もパラメータにする。

(9) B2b2 Integrn(sqr)Voight

(3) に加えて、振動共鳴の線幅に不均一広がりもあると考え、その広がりをガウス広がりと見なした計算。ガウス幅もパラメータにする。

なお、(2)、(3)、(5)、(6)、(8)、(9) において導入される赤外線幅は、実測量との比較を直接的なものにする目的で、設定・出力値に赤外光の強度幅 Δ_{ir} を採用する。

スキャン法で測定した資源研のデータを解析して得た経験によると、収束性が良いのは(1)-(6) で、(7)-(9)は初期値が余程うまく設定されしかも途中で補正幅を小さくするなどの細工をしないと簡単に発散する（統計的に使えない)。

それぞれのケースで用いている強度とヤコビアン行列要素の表式を以下に記す。

(1) SFG_fit

$$I(\omega_{SF}=\omega_{vis}+\omega_{IR})=\left|E(\omega_{SF}=\omega_{vis}+\omega_{IR})\right|^2=\left|E_{NR}'+iE_{NR}''+\sum_v\frac{E_v}{\omega_{IR}-\omega_v+i\Gamma_v}\right|^2$$

$$E(\omega_{SF}=\omega_{vis}+\omega_{IR})=[E_{NR}'+\sum_v\frac{E_v(\omega_{IR}-\omega_v)}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]+i[E_{NR}''-\sum_v\frac{E_v\Gamma_v}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]$$

以下では、かっこ内（argument）**を略記して、**SFG **電場を** $E(\omega_{SF}=\omega_{vis}+\omega_{IR})\equiv E_{SF}(\omega_{IR})$ **と表す。**

ヤコビアン行列は、

$$\begin{aligned}\frac{\partial I(\omega_{IR})}{\partial u_i} &= E_{SF}(\omega_{IR})\frac{\partial E^*{}_{SF}(\omega_{IR})}{\partial u_i}+E^*{}_{SF}(\omega_{SF})\frac{\partial E_{SF}(\omega_{IR})}{\partial u_i}\\ &= 2[E_{NR}'+\frac{E_v(\omega_{IR}-\omega_v)}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]\frac{\partial}{\partial u_i}[E_{NR}'+\frac{E_v(\omega_{IR}-\omega_v)}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]\\ &\quad +2[E_{NR}''-\sum_v\frac{E_v\Gamma_v}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]\frac{\partial}{\partial u_i}[E_{NR}''-\sum_v\frac{E_v\Gamma_v}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}]\end{aligned}$$

u_{i} **はパラメータ** E_{v}, ω_{v}, Γ_{v}, E_{NR}’, E_{NR}” **で、具体的な表式は下の通りである。**

$$\frac{\partial E_{SF}(\omega_{IR})}{\partial E_v}=\frac{1}{(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2}[(\omega_{IR}-\omega_v)-i\Gamma_v]$$

$$\frac{\partial E_{SF}(\omega_{IR})}{\partial \omega_v}=\frac{E_v}{[(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2]^2}\{[(\omega_{IR}-\omega_v)^2-\Gamma_v{}^2]-2i\Gamma_v(\omega_{IR}-\omega_v)\}$$

$$\frac{\partial E_{SF}(\omega_{IR})}{\partial \Gamma_v}=\frac{E_v}{[(\omega_{IR}-\omega_v)^2+\Gamma_v{}^2]^2}\{-2\Gamma_v(\omega_{IR}-\omega_v)-i[(\omega_{IR}-\omega_v)^2-\Gamma_v{}^2]\}\quad .$$

(2) SFG fit_sqr(Integrn)

付録で記すように、赤外光パルスのスペクトル広がりをガウス分布と仮定して、<u>スペクトル強度に対する半値全幅（電場強度はスペクトル強度の平方根である）</u>をΔ_{ir} **とするときに、ここでは電場の段階で積分するので、規格化関数** $g_{\mathrm{ir}}(\delta_{\mathrm{ir}})$ **を用いる（実験的に求められる線幅は** Δ_{ir}**、計算式で用いる線幅は** δ_{ir} **である）。**

$$g_{ir}(\delta_{ir})=\frac{\sqrt{2\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}}\exp(-\frac{2\ln 2\times\delta_{ir}{}^2}{\Delta_{ir}{}^2})$$

$$I(\omega_{SF}{}^0=\omega_{vis}+\omega_{IR}{}^0)=\left|\int_{-\infty}^{+\infty}E(\omega_{SF}=\omega_{vis}+\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\right|^2\equiv\left|\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\right|^2$$

（赤外光が波数広がりにわたってコヒーレントであると仮定すると、SF **電場はすべての波数成分の電場の積分になる――広がり内での位相差は無視する。）**

$$\begin{aligned}\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^0)}{\partial u_i} &= \int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\\ &\quad +\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir})g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\end{aligned}$$

MathCad **プログラムでは、**(1) **と同様に実数部分と虚数部分に分けて、夫々について計算したものを** 2 **倍する表式を採用している。（以下同じ）また、プログラムで行う積分の範囲は** $-3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ **から** $+3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ **である。（この積分範囲を広げると変分の値が５桁目で変化するが、収束点は変わらないようだ。）**

(3) SFG fit_Integrn(sqr)

付録で記すように、赤外光パルスのスペクトル広がりをガウス分布と仮定して、スペクトル強度に対する半値全幅を Δ_{ir} とするときに、ここでは電場の 2 乗について積分するので規格化関数としては $\sqrt{2g_{ir}(\delta_{ir})}$ を用いる（$g_{ir}(\delta_{ir})$の 2 乗が規格化されるようにするので $\sqrt{2}$ の因子がかかる)。

$$f_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}}\exp(-\frac{4\ln 2\times\delta_{ir}^{\ 2}}{\Delta_{ir}^{\ 2}})$$

$$I(\omega_{SF}^{\ 0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}^{\ 0}) = \int_{-\infty}^{+\infty}\left|E(\omega_{SF} = \omega_{vis} + \omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})\right|^2 f_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty}\left|E(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})\right|^2 f_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

（赤外光の波数が違う成分の間にはコヒーレンスが無いと仮定すると、SF 強度は波数ごとの強度の積算になる。）

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}^{\ 0})}{\partial u_i} = \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}^{\ *}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})f_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$
$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{\ *}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_{ir})f_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

MathCad プログラムで行う積分の範囲は $-3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ から $+3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ である。

(4) SFG_fitVoightx

付録に記すように、振動バンドの不均一広がりをガウスで表して、<u>半値全幅</u>を Δ_g として、規格化関数 $f_{inh}(\delta_g)$ を用いる。

$$f_{inh}(\delta_g) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g}\exp(-\frac{4\ln 2\times\delta_g^{\ 2}}{\Delta_g^{\ 2}}) \quad ,$$

$$I(\omega_{SF}^{\ 0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}^{\ 0}) = \left|\int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_g)\,f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\right|^2 \quad .$$

（単色赤外光であるから、中心波数が異なる分子からの SF 電場はコヒーレントである。）

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}^{\ 0})}{\partial u_i} = [\int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g][\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}^{\ *}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_g)\,f_{inh}(\delta_g)d\delta_g]$$
$$+[\int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{\ *}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g][\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}(\omega_{IR}^{\ 0} + \delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g]$$

不均一幅は定数として固定するので、偏微分係数は必要としない。MathCad プログラムで行う積分の範囲は $-3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ から $+3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ である。

(5) sqr(Integrn)Voightx

$$f_{inh}(\delta_g) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g}\exp(-\frac{4\ln 2\times\delta_g^{\ 2}}{\Delta_g^{\ 2}}) \quad ,$$

$$g_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{\sqrt{2\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}}\exp(-\frac{2\ln 2\times\delta_{ir}^{\ 2}}{\Delta_{ir}^{\ 2}}) \quad ,$$

$$I(\omega_{SF}{}^{0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}{}^{0}) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{ir} + \delta_{g}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \right|^{2} \quad .$$

（設定した赤外波数 $\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{ir}$ において中心波数が違う分子からの寄与を出してから、赤外光の広がりを考慮する。）

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^{0})}{\partial u_i} = &\int_{-\infty}^{+\infty} [\int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}] g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} [\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_i} E_{SF}{}^{*}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}] g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \\
&+ \int_{-\infty}^{+\infty} [\int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}{}^{*}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}] g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} [\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_i} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}] g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}
\end{aligned}$$

(6) Integrn(sqr)Voightx

$$f_{inh}(\delta_{g}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{g}} \exp(-\frac{4\ln 2 \times \delta_{g}{}^{2}}{\Delta_{g}{}^{2}}) \quad ,$$

$$f_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}} \exp(-\frac{4\ln 2 \times \delta_{ir}{}^{2}}{\Delta_{ir}{}^{2}}) \quad ,$$

$$I(\omega_{SF}{}^{0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}{}^{0}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \right|^{2} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \quad .$$

（赤外光の波数ごとに不均一広がり分子からの寄与を電場としてコヒーレントに累積し、次にその 2 乗を赤外光のスペクトル幅にわたって赤外光強度で加重した積分を行う。）

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^{0})}{\partial u_i} = &\int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_i} E_{SF}{}^{*}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir} \\
&+ \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}{}^{*}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_i} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}
\end{aligned}$$

(7) SFG_fitVoight

$$f_{inh}(\delta_{g}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{g}} \exp(-\frac{4\ln 2 \times \delta_{g}{}^{2}}{\Delta_{g}{}^{2}}) \quad ,$$

$$I(\omega_{SF}{}^{0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}{}^{0}) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}{}^{0} + \delta_{g}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \right|^{2} \quad .$$

（単色赤外光だから、SF 電場について和を取ってから 2 乗して SF 光の強度にする。）

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^0)}{\partial u_i}=[\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g][\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g]$$

$$+[\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g][\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g]$$

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^0)}{\partial \Delta_g}=\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)\frac{\partial f_{inh}(\delta_g)}{\partial \Delta_g}d\delta_g\}$$

$$+\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)\frac{\partial f_{inh}(\delta_g)}{\partial \Delta_g}d\delta_g\}$$

$$=\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)[-\frac{1}{\Delta_g}+\frac{8\ln 2\delta_g{}^2}{\Delta_g{}^3}]f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}$$

$$+\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_g)[-\frac{1}{\Delta_g}+\frac{8\ln 2\delta_g{}^2}{\Delta_g{}^3}]f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}$$

MathCad **プログラムで行う積分の範囲は** $-3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ **から** $+3\Delta_{ir}/\sqrt{2\ln 2}$ **である。**

(8) sqr(Integrn)Voight

$$f_{inh}(\delta_g)=\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g}\exp(-\frac{4\ln 2\times\delta_g{}^2}{\Delta_g{}^2})\quad ,$$

$$g_{ir}(\delta_{ir})=\frac{\sqrt{2\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}}\exp(-\frac{2\ln 2\times\delta_{ir}{}^2}{\Delta_{ir}{}^2})\quad ,$$

$$I(\omega_{SF}{}^0=\omega_{vis}+\omega_{IR}{}^0)=\left|\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}\right|^2\quad .$$

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^0)}{\partial u_i}=\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$+\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial}{\partial u_i}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}{}^0)}{\partial \Delta_g}=\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)\frac{\partial f_{inh}(\delta_g)}{\partial \Delta_g}d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$+\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}{}^*(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)f_{inh}(\delta_g)d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\{\int_{-\infty}^{+\infty}E_{SF}(\omega_{IR}{}^0+\delta_{ir}+\delta_g)\frac{\partial f_{inh}(\delta_g)}{\partial \Delta_g}d\delta_g\}g_{ir}(\delta_{ir})d\delta_{ir}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{ir} + \delta_{g}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{ir} + \delta_{g})[-\frac{1}{\Delta_{g}} + \frac{8 \ln 2 \delta_{g}^{2}}{\Delta_{g}^{3}}] f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{ir} + \delta_{g}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{ir} + \delta_{g})[-\frac{1}{\Delta_{g}} + \frac{8 \ln 2 \delta_{g}^{2}}{\Delta_{g}^{3}}] f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} g_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

MathCad **プログラムで行う積分の範囲は** $-3\Delta_{ir} / \sqrt{2 \ln 2}$ **から** $+3\Delta_{ir} / \sqrt{2 \ln 2}$ **である。**

(9) Integrn(sqr)Voight

$$f_{inh}(\delta_{g}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{g}} \exp(-\frac{4 \ln 2 \times \delta_{g}^{2}}{\Delta_{g}^{2}})$$

$$f_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}} \exp(-\frac{4 \ln 2 \times \delta_{ir}^{2}}{\Delta_{ir}^{2}})$$

$$I(\omega_{SF}^{0} = \omega_{vis} + \omega_{IR}^{0}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \right|^{2} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}^{0})}{\partial u_{i}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_{i}} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial u_{i}} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\frac{\partial I(\omega_{SF}^{0})}{\partial \Delta_{g}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) \frac{\partial f_{inh}(\delta_{g})}{\partial \Delta_{g}} d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) \frac{\partial f_{inh}(\delta_{g})}{\partial \Delta_{g}} d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir})[-\frac{1}{\Delta_{g}} + \frac{8 \ln 2 \delta_{g}^{2}}{\Delta_{g}^{3}}] f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$+ \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}^{*}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir}) f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \{ \int_{-\infty}^{+\infty} E_{SF}(\omega_{IR}^{0} + \delta_{g} + \delta_{ir})[-\frac{1}{\Delta_{g}} + \frac{8 \ln 2 \delta_{g}^{2}}{\Delta_{g}^{3}}] f_{inh}(\delta_{g}) d\delta_{g} \} f_{ir}(\delta_{ir}) d\delta_{ir}$$

MathCad **プログラムで行う積分の範囲は** $-3\Delta_{ir} / \sqrt{2 \ln 2}$ **から** $+3\Delta_{ir} / \sqrt{2 \ln 2}$ **である。**

付録 1　赤外パルスのスペクトル幅を表す関数について

強度に対する規格化形状関数 $f_{ir}(d_{ir})$：赤外光パルスのスペクトル広がりをガウス分布と仮定すると、中心波数から δ_{ir} だけずれた成分の強度は、半値全幅を Δ_{ir} として下のように表される。

$$f_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}} \exp\left(-\frac{4\ln 2 \times \delta_{ir}{}^2}{\Delta_{ir}{}^2}\right) \quad .$$

電場に対する規格化形状関数 $g_{ir}(\delta_{ir})$：電場は強度の平方根に比例する。従って、電場に対する形状関数 $g_{ir}(\delta_{ir})$ は、半値全幅 Δ_{ir} をあくまで強度に対して定義するとすれば、下のようになる。

$$g_{ir}(\delta_{ir}) = \frac{\sqrt{2\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_{ir}} \exp\left(-\frac{2\ln 2 \times \delta_{ir}{}^2}{\Delta_{ir}{}^2}\right) \quad .$$

付録 2　不均一広がりによるスペクトル幅を表す関数について

スペクトル線の不均一広がりとは、分子が置かれている環境によってスペクトル位置にずれが生じて、観測部位に存在するすべての分子に対する重ね合わせを取ったときにスペクトルが広がってしまう現象である。気体では、平均的な分子のスペクトル位置のまわりの広がりがガウス関数で表されることがわかっている。固体表面の分子にもこれが当てはまると仮定すると、規格化形状関数 $f_{inh}(\delta_g)$ は下で表される。ここでは半値全幅 Δ_g で不均一広がりを定義してある。

$$f_{inh}(\delta_g) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g} \exp\left(-\frac{4\ln 2 \times \delta_g{}^2}{\Delta_g{}^2}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Delta_g} f_{inh}(\delta_g) = \left(\frac{d}{d\Delta_g}\frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g}\right)\exp\left(-\frac{4\ln 2\times\delta_g{}^2}{\Delta_g{}^2}\right) + \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta_g}\left[\frac{d}{d\Delta_g}\exp\left(-\frac{4\ln 2\times\delta_g{}^2}{\Delta_g{}^2}\right)\right]$$

$$= \left[-\frac{1}{\Delta_g} + \frac{8\ln 2}{\Delta_g{}^3}\delta_g{}^2\right] f_{inh}(\delta_g)$$

ここで注意したいことは、スペクトル広がりというときに線形スペクトル（赤外吸収、ラマン散乱）における幅を考える方が、SFG の振動共鳴に対して考えるより、使い勝手がよいということである。そうなると、$f_{inh}(\delta_g)$ による加重は電場振幅の段階で行うことに対応するので、非共鳴バックグランドが小さいときには、$f_{inh}(\delta_g)$ の 2 乗が SFG の振動共鳴に反映される。即ち、線形スペクトルの 1/2 幅は SFG では 1/4 幅になり、SFG の 1/2 幅は IRAS の $1/\sqrt{2}$ 幅になるのである（SFG の振動バンドの幅の方が $1/\sqrt{2}$ だけ狭くなる）。

また、不均一幅を取り入れるときに、特定の赤外波数ごとに様々なピーク波数を持つ分子からの寄与をまとめるのだから、電場振幅の段階で和を取ることになり、電場の 2 乗の和ではないということにも注意しなければならない。

付録 3　ここで用いる最小 2 乗法の計算法

波数ごとの測定強度（*n* 個）と、パラメータ（*m* 個）を与えて求められた計算値の差を成分とする列ベクトル（*n* 次）を *vx* とする。

$$\boldsymbol{vx} = \boldsymbol{I}(\mathrm{obs}) - \boldsymbol{I}(\mathrm{calc}) \ .$$

測定波数ごとに取った、各パラメータに関する偏微分係数を成分とする行ベクトル（m 次）を $\boldsymbol{F}_{\mathrm{i}}$ とする。測定値すべてについてこれを並べた行列（n 行 m 列）$\boldsymbol{F}$ をヤコビアン行列という。

用いるパラメータが真の値の近くにあるなら、実測値と計算値の違いはテーラー展開の 1 次項で近似できるはずである。即ち、各パラメータに対する補正値を成分とする列ベクトル（m 次）を $\boldsymbol{d}$ とおくと、下の式が成り立つ。

$$(\boldsymbol{vx})_{\mathrm{i}} = \Sigma_{\mathrm{j}} \boldsymbol{F}_{\mathrm{ij}} \boldsymbol{d}_{\mathrm{j}} \quad ,$$

$$\boldsymbol{vx} = \boldsymbol{Fd} \quad .$$

実測値及びパラメータの値から計算されるのは $\boldsymbol{vx}$ と $\boldsymbol{F}$ であるが、$\boldsymbol{F}$ は正方行列ではないので逆行列の計算が不可能であるため、これからすぐに $\boldsymbol{d}$ を出すことは出来ない。そこで次のような変形を行う。

$$\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{vx} = (\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F})\boldsymbol{d}$$ （$\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}$ は $\boldsymbol{F}$ の転置行列である）。

$(\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F})$ は m 行 m 列の正方行列だから、一般的には逆行列が計算できる（但し、独立でないパラメータの組があると行列式がゼロになってしまって逆行列が定義できなくなる）。よって、補正ベクトル $\boldsymbol{d}$ が求まり、

$$\boldsymbol{d} = (\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{F})^{-1} (\boldsymbol{F}^{\mathrm{T}}\boldsymbol{vx})$$

計算に用いたパラメータの値 $\boldsymbol{vx}$ に $\boldsymbol{d}$ を加えたものは、より小さな差ベクトルを与えることになる。

補正作業を繰り返していくと、これ以上差ベクトルが変わらない状況に至る。このことを判断する目安として、「実測値と計算値の差の２乗を足し合わせたものが一定の値に収束した」状態をとり、この時点をもって計算の終える。