# 赤外・可視 SFG 分光入門

（原作：廣瀬千秋・加筆と修正：狩野　覚）

## １．はじめに

まず、静電気学を簡単におさらいしておこう。点電荷のまわりには電場が出来る。なぜなら、点電荷 $q_1$ から距離 $r$ だけ離れた位置に点電荷 $q_2$ を置くと、$q_2$ に $q_1q_2/(4\pi\varepsilon r^2)$ の力が働く（クーロンの法則）。これは、$q_1$ が $q_2$ の位置に電場 $\boldsymbol{E} = q_1\boldsymbol{e}_{12}/(4\pi\varepsilon r_{12}{}^2)$ を作るからである（$\boldsymbol{e}_{12}$ は $q_1$ から $q_2$ へ向けて取った単位ベクトル、$r_{12}$ は２つの電荷の間の距離である）。

電気双極子モーメント $\boldsymbol{p}$ から $r$ 離れた位置には、電場 $\boldsymbol{E} = [3(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e})\boldsymbol{e} - \boldsymbol{p}]/(4\pi\varepsilon r^3)$ が生じる。また、電場の中に置かれた電気双極子モーメントには、力 $\boldsymbol{F} = (\boldsymbol{p}\bullet\nabla)\boldsymbol{E}$ とトルク $\boldsymbol{N} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{F} = \boldsymbol{p}\times\boldsymbol{E}$ が働く。

電荷あるいは電気双極子モーメントの大きさが時間的に振動すると、それによって作られる電場も振動する。振動する電場は電磁波である。光も電磁波の１種である。電気双極子モーメントと電場の関係式は、マクスウェル方程式から導かれる。

分子が電場の中に置かれると分極する。分子の集合体である巨視的な物質では、個々の分子の分極ベクトルの総和が物質としての巨視的な分極になる。分極がするときおよび大きさが振動するときには、電磁波が生成する。

光が分子に当たると、特定の振動数で光吸収が起こる。これを電磁気学の言葉で表現すると次のようになる。分子の固有遷移の振動数と光の振動数が一致するとき、誘起される分極は共鳴的に増大する。これによる励起によって分子の内部エネルギーが増えるために、光のエネルギーが消費される。分子が既に励起状態にあるときには、基底状態に戻る際に余剰になる内部エネルギーが光のエネルギーに転化されて、誘導放出を生じる。（遷移の上準位にいる分子の数が下位の分子の数より多いときには分子から光に移るエネルギーが分子に吸われるエネルギーを上回るので、結果としてレーザー発振や光増幅が起こる。）

上述したように、電場の中に置かれた分子は分極するが、分子に誘起される電気双極子モーメントは、電場があまり強くない間はその強度に比例した大きさを持つ。逆に、各分子の電気双極子モーメントは、そのまわりに電場を作る。従って、分子が実際に感じる電場としては、外から印加する電場だけではなく、まわりにある分子の電気双極子から伝わってくる電場も考えなければならない。この問題に関する代表的な取扱いが、固体や液体の中にある分子が実際に感じる電場に対する局所場という概念である。また、吸着分子の吸収スペクトルでピーク位置や強度が被覆率によって変化する（溶液中では濃度によって変化する）様子を説明する際に、まわりの分子が作る分極の大きさと位相が光の周波数に依存して変化し、その結果分子が感じる電場の大きさと位相も外から当てる光の電場のものとは微妙に違ってしまう効果を補正する理論として、双極子－双極子相互作用理論が使われる。分極が作る電場の効果は分子の間でのキャッチボールになるので、双極子－双極子相互作用に関する式はかなり複雑な無限級数である。

## ２．SFG 分極と和周波発生

電場 $\boldsymbol{E}$ とそれによって誘起される双極子モーメント（分極）$\boldsymbol{p}$ との関係は、分極率テンソル $\alpha, \beta, \gamma$ を使って下式 (1) のように表される。通常の光による照射で誘起されるのは、電場に正比例する線形分

極（$\alpha$を係数とする項）だけである。しかし、レーザー光のような強い光が入射すると、高次の分極率テンソル $\beta, \gamma$ を係数として生成する非線形分極も無視できなくなる。

$$\boldsymbol{p} = \alpha\mathbf{:}\boldsymbol{E} + \beta\mathbf{:}\boldsymbol{EE} + \gamma\mathbf{:}\boldsymbol{EEE} + \ldots. \qquad (1)$$

（1）式が意味することをまとめておこう。左辺はベクトルであるから x, y, z 成分をもつ。それを $p_i$ と表す。右辺第１項は、２つの下付き i, j ( i, j = x, y, z、必ず i が左端に来る) を持つ２次元テンソル $\alpha$ の成分 $\alpha_{ij}$ と電場ベクトルの j 成分 $E_j$ の積について和を取る（$\sum_j \alpha_{ij} E_j$）。第 2 項は、成分が 3 つの下付きを持つ $\beta$テンソルと電場ベクトルの成分を 2 つ選んで掛けたものについて、成分 $\beta_{ijk}$（下付きは必ず i で始まる）とこの下付きの 2 番目以後が一致する電場積 $E_j E_k$ について $\sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k$ を計算する。第 3 項以後も同様である。

光と分子の相互作用を量子力学で扱う計算から導かれることだが、光の周波数が分子の振動遷移や電子遷移の周波数と一致するときには、分極率テンソルの値が共鳴的に大きくなる。また、実際に測定する試料は多数の分子が集まっている巨視的な媒質であるから、媒質としての巨視的な分極率を定義して、電場と巨視的な分極 $\boldsymbol{P}$ の関係を (2)式のように表す。

$$\boldsymbol{P} = \chi^{(1)}\mathbf{:}\boldsymbol{E} + \chi^{(2)}\mathbf{:}\boldsymbol{EE} + \chi^{(3)}\mathbf{:}\boldsymbol{EEE} + \ldots. \qquad (2)$$

実際には分子がそれぞれ分極して $\boldsymbol{p}$ を持っており、試料としての分極 $\boldsymbol{P}$ は分子分極 $\boldsymbol{p}$ のベクトル和であるとみなすことができる。実用上には、$\boldsymbol{p}$ について集合平均あるいは配向平均を取ったものに分子数 $N$ をかけたもので置き換えて、(3) 式を得る。

$$\chi^{(1)} = N \langle\alpha\rangle, \quad \chi^{(2)} = N \langle\beta\rangle, \quad \chi^{(3)} = N \langle\gamma\rangle \quad . \qquad (3)$$

この分極は光の進路に沿って作られるので、分極から発生する光は入射光が進む方向（光路）に沿って重畳する。特に、レーザー光のような空間的および時間的に前後する波の位相がそろっている（コヒーレントな）光によって分極が誘起される場合には、発生する光が指向性の高いものになる。

周波数 $\omega$で振動する光の電場は、下のように表される。

$$\boldsymbol{E}(\omega; \boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_0(\omega)\ \{\exp[i(\omega\ t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})] + \mathrm{c.c.}\ \} = 2\boldsymbol{E}_0(\omega)\cos(\omega\ t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (4)$$

（c.c. は直前にある項の複素共役を意味する）。

周波数が異なる 2 つの光に照射されている場所の電場は下のようになる。

$$\boldsymbol{E}(\omega, \boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}(\omega_1; \boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{E}(\omega_2; \boldsymbol{r}, t)\ . \qquad (5)$$

(5) 式を (1), (2) 式の右辺第 2 項に代入すると、ゼロ振動数や $2\omega_1$、$2\omega_2$ の周波数で振動する成分に加えて、$\omega_1 + \omega_2$ と $\omega_1 - \omega_2$ の周波数を持つ成分が含まれていることが容易にわかる。周波数が $\omega_1 + \omega_2$ の分極及び $\omega_1 - \omega_2$ の分極をもとにして光が発生する現象を、それぞれ和周波発生 (SFG) 及び差周波発生 (DFG) と呼ぶ。そして、照射する光として赤外光と可視光との組合せを用いる場合が赤外・可視和周波発生・差周波発生で、分子の振動遷移と赤外光の周波数が一致したときにみられる SFG 光の共鳴的な強度増大を観測することを通して表面種の振動分光を行う測定を赤外・可視 SFG 分光という。

## ３．分子の SFG 分極と振動共鳴

閉じた（物理）系では、全エネルギーを一定に保ったままで構成要素の間でエネルギーがやりとりされる。光と分子からなる系では、光のエネルギーが増大／減少するときには分子のエネルギー（運動エネルギーも含めて）は減少／増大する。固体の場合は、全体を大きな分子と考えれば良く、固体全体のエネルギーも含めてエネルギー保存則に従うことになる。要素間のやりとりは、相互作用（カップリング）の形式と強さに従って進行する。

光によって分子に分極が誘起されるときには、まず第 1 近似では、分子の電気双極子モーメントと光の電場との間に働く力がエネルギーのやり取りの原因になる（分子内で電荷分布が遍在すると電気双極子になり、この分子の電気双極子が電場の中でエネルギーを得る効果を、発見者の名前をかぶせてシュタルク効果と呼ぶ）。相互作用のハミルトニアンとして（力の次元からエネルギーの次元に変えて）表すと下のようになる。

$$H'(t) = -\mu \bullet \boldsymbol{E}(t) \quad . \tag{6}$$

我々が通常なじんでいるシュレーディンガー方程式 ($H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$) は、空間座標だけを変数とする微分方程式である。しかし、(6)式からわかるように、光が絡んだ相互作用には時間も変数として入るので、下式 (7)で表される時間を含むシュレーディンガー方程式を使わなければならない。

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\boldsymbol{r},t) = H\Psi(\boldsymbol{r},t) \quad . \tag{7}$$

通常、(6)式で表される項は系全体の（光が入っていない状態で定義されるものを加えた）ハミルトニアンに比べると十分小さいとして、この光との相互作用がないとしたときのハミルトニアン $H_0$ に対する解からのずれを摂動論によって計算する。$H_0$ の固有関数を $\Psi_n(\mathbf{r},t)$、固有値を $E_n$ とすると、$H_0$ には時間が変数として含まれないから、$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_n(\boldsymbol{r},t) = H_0\Psi_n(\boldsymbol{r},t) = E_n\Psi_n(\boldsymbol{r},t)$ となり、下の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} \Psi_n(\boldsymbol{r},t) &= \psi_n(\boldsymbol{r})e^{-iE_n t/\hbar} \\ H_0\psi_n(\boldsymbol{r}) &= E_n\psi_n(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{8}$$

実験によって観測するのは真空中に孤立した分子ではない。周囲との相互作用を受けている分子の集まりである。分子の集まりを透過して外部に出てくる光は、分子ごとの分極が発する電磁波についてベクトル和をとったものと、分子がなかったときにそのまま出てくる入射電磁波とのベクトル和である。光と試料の相互作用は巨視的な（媒質全体としての）感受率を使って表されるが、シュレーディンガー方程式の欠点を補うために密度行列法が広く用いられる。シュレーデインガー方程式の欠点とは、系の緩和現象を式の中で表現できないところにある。密度行列法における基本的な考え方を理解する上では、霜田光一著「レーザー物理入門」（または K. Shimoda, "*Introduction to Laser Physics*", Springer）の第７章がわかりやすい。本稿では、Y. R. Shen, "*The Principles of Nonlinear Optics*", Chap. 2 に記載されている、非線形光学現象に密度行列法を適用した結果を記す。また、CARS, CSRS 等の４波混合に対する表式は、廣瀬が導出したもの（他にも論文があるが）を記す。（授業でなじんだ量子力学の摂動論は、孤立分子を対象にしている。通常の摂動法を使ってもそれなりの結果が得られることを示すために、その計算を付録 A に示す。）

相互作用のハミルトニアンを $H' = e\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}$、巨視的な分極ベクトルを $\boldsymbol{P} = -Ne\boldsymbol{r}$（ここで $\boldsymbol{r}$ はベクトル演算子で分子を構成する粒子—原子と電子—の位置座標である。分子がもつ電荷の偏りが、最も粗い近似である電気双極子によって表現されている。また、$e$ は電子の電荷を基準にとったため、負の値を持っている。）と表す。

座標系を実験室固定の直交座標系とし、下付き $i, j, k, l$ はその座標軸を表すとする。また、孤立分子のエネルギー固有状態（電子状態と振動状態を一緒にして考える。気体分子では回転状態もきちんと定義できる場合が多いので、回転状態まで入ってくる。）を下付き g, n, n', n'' で表し、このうちで状態 g は光による摂動がないときに分子がとる状態とする。密度行列の行列要素の計算は付録 B に示す。この結果にもとづいて計算される分極は、分子が populate している準位を g だけとすれば、下のようになる。

（線形分極）

$$\begin{aligned}\chi_{ij}^{(1)}(\omega) &= P_i^{(1)}(\omega)/E_j(\omega)\\ &= N\frac{e^2}{\hbar}\sum_{gn}\left[\frac{(r_i)_{ng}(r_j)_{gn}}{\omega+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_j)_{ng}(r_i)_{gn}}{\omega-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right]\rho_g^{(0)},\end{aligned} \tag{9}$$

（２次の非線形分極：３波混合）

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(\omega=\omega_1+\omega_2) &= P_i^{(2)}(\omega=\omega_1+\omega_2)/E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)\\ &= -N\frac{e^3}{\hbar^2}\sum_{g,n,n'}\Big\{\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_2-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\left[\frac{(r_i)_{gn'}(r_j)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}-\frac{(r_j)_{gn'}(r_i)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'n}+i\Gamma_{n'n}}\right]\\ &\quad+\frac{(r_k)_{gn'}}{\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\\ &\quad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\left[\frac{(r_i)_{gn'}(r_k)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}-\frac{(r_k)_{gn'}(r_i)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\\ &\quad+\frac{(r_j)_{gn'}}{\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\Big\}\rho_g^{(0)},\end{aligned} \tag{10}$$

（$\omega_1 = \omega_2$ のときには 2 倍波発生(SHG)、$\omega_1 \neq \omega_2$ のときには和周波発生(SFG) になる。）

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(\omega=\omega_1-\omega_2) &= P_i^{(2)}(\omega=\omega_1-\omega_2)/E_j(\omega_1)E_k(-\omega_2)\\ &= -N\frac{e^3}{\hbar^2}\sum_{g,n,n'}\Big\{-\frac{(r_k)_{gn'}}{\omega_2-\omega_{n'g}-i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'n}+i\Gamma_{n'n}}\right]\\ &\quad-\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_2+\omega_{ng}-i\Gamma_{ng}}\left[\frac{(r_i)_{gn'}(r_j)_{n'n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}-\frac{(r_j)_{gn'}(r_i)_{n'n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\\ &\quad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\left[\frac{(r_i)_{gn'}(r_k)_{n'n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}-\frac{(r_k)_{gn'}(r_j)_{n'n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\\ &\quad+\frac{(r_j)_{gn'}}{\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[-\frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\right]\Big\}\rho_g^{(0)},\end{aligned} \tag{11}$$

（$\omega_1 = \omega_2$ のときには直流電場の生成すなわち整流効果、$\omega_1 \neq \omega_2$ のときには差周波発生(DFG) になる。）

上に示した式は、$\omega_1$ 光電場の $j$ 軸への射影 $E_j$ と $\omega_2$ 光電場の $k$ 軸への射影 $E_k$ をもとにして作られる分極のうちの $i$ 軸への射影 $P_i$ の係数を示している。よって、トータルの分極を求めるには、$i$ = x, y, z のそれぞれについて $(j, k)$ = (x, x), (x, y), …と 9 個ずつの組合せ（入射光が 1 つしかないときには 6 個の組合せ）を考慮しなければならない。なお、$\rho_g^{(0)}$ は、光による摂動がないときに状態 $g$ に分布している分子の分率（分子が $g$ に見出される確率）にあたる。

(10), (11)式の右辺１行目でかぎカッコの前の項は $\omega_2$ 光による状態 $g$ から状態 $n$ への吸収遷移に対する確率振幅、かぎカッコの中は電子励起状態 $n'$ を介した $(\omega_1 + \omega_2)$ 光による状態 $g$ から状態 $n$ への遷移を伴うラマン散乱の散乱テンソルと同じ形をしている（次元を合わせる為の係数を介して両者は一致する）。これにより、「線形吸収とラマン散乱の両方に活性な振動モードだけが SFG、DFG の振動共鳴を与える」という、和周波発生・差周波発生における振動共鳴の選択則が導かれる。2 行目は、$\omega_2$ 光により状態 $g$ からそれより低いエネルギー状態 $n'$ への吸収遷移に対する確率振幅、およびこれと同じ状態間の遷移を伴う状態 $n$ を介した振動ラマン散乱（反ストークスラマン散乱）の散乱テンソルと同じ形をしている（次元を合わせる為の係数を介して両者が一致する）。3 行目と 4 行目は、1 行目と 2 行目における $\omega_1$ 光と $\omega_2$ 光が入れ替わったもので、$\omega_2$ 光に代わって $\omega_1$ 光の線形吸収が係わる項である。

さて、$\omega_2$ 光を赤外光、$\omega_1$ 光を可視光とするときに、(10), (11)式で右辺の 1 行目と 2 行目はそれぞれ吸収タイプ（上向き）の振動遷移との共鳴、誘導放出タイプ（下向き）の振動遷移との共鳴を与える。さらに、かぎカッコの中身は生成する光が電子遷移と共鳴するときに増大するので、この電子共鳴がある時には、和周波光および差周波光が全体的に増強される。一方、3 行目と 4 行目は可視光による共鳴を与えるが、赤外・可視 SFG スペクトルにおいてはこれらがいわゆるバックグランド光に寄与する。生成光（$(\omega_1 + \omega_2)$ 光、$(\omega_1 - \omega_2)$ 光）に電子共鳴があるときには、このバックグランド光による信号が増大する。可視光の周波数（$\omega_1$）と生成光の周波数（$\omega_1 + \omega_2$）との差は赤外光の周波数分（$\omega_2$）であるが、電子遷移は振動構造を持ちしかも凝縮相ではスペクトルの幅が広いことが多いので、電子共鳴があるときには振動共鳴の増大とともにバックグランド光も生成するのが一般的であると考えられる。なお、固体では核四重極子遷移による和周波発生・差周波発生もあり得るので、バックグランド光があるからといって直ちに電子共鳴が存在すると結論するのは早計である。

### （３次の分極－１：２波長光による４波混合）

$$\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega = 2\omega_1 + \omega_2) = P_i^{(3)}(\omega = 2\omega_1 + \omega_2) / E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) E_l(\omega_2)$$

$$
\begin{aligned}
&= -N \frac{e^4}{\mathrm{h}^3} \sum_{g,n,n',n''} \{ \frac{(r_l)_{ng}}{\omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \\
&\quad \times [ \frac{(r_j)_{n',n}}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g}} [ \frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'',n'}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n''g} + i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'n''} + i\Gamma_{n'n''}} ] \\
&\quad + \frac{(r_k)_{n',n}}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g}} [ \frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n''g} + i\Gamma_{n'\mathrm{v}g}} - \frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'\mathrm{v},n'}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'n''} + i\Gamma_{n'n''}} ] \\
&\quad + \frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nn''} + i\Gamma_{nn''}} [ \frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n,n'} + i\Gamma_{n,n'}} - \frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'n''} + i\Gamma_{n'n''}} ] \\
&\quad + \frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_1 + \omega_2 - \omega_{nn''} + i\Gamma_{nn''}} [ \frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n,n'} + i\Gamma_{n,n'}} - \frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1 + \omega_2 - \omega_{n'n''} + i\Gamma_{n'n''}} ]]
\end{aligned}
$$

$$+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_2+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}$$

$$\times[\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}$$

$$\times[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{g,n''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}$$

$$\times[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'\mathrm{v},n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'\mathrm{v},n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{g,n''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}$$

$$\times[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn'\mathrm{v}}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}\\
&\times\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big]\\
&+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\\
&+\Big[\frac{(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big]\\
&+\frac{(r_j)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\Big]\Big]\Big\}
\end{aligned}
\tag{12}
$$

$$
\begin{aligned}
&\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega=2\omega_1-\omega_2)=P_i^{(3)}(\omega=2\omega_1-\omega_2)/E_j(\omega_1)E_k(\omega_1)E_l(-\omega_2)\\
&=-N\frac{e^4}{\hbar^3}\sum_{g,n,n',n''}\Big\{\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}\\
&\times\Big[\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\\
&+\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}-\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\\
&+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'v}+i\Gamma_{nn'v}}\Big[\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n',n''}+i\Gamma_{n',n''}}-\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\\
&+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n',n''}+i\Gamma_{n',n''}}-\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\\
&\times\Big[\frac{(r_j)_{n',n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}-\frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}\Big]\\
&+\frac{(r_k)_{n',n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}-\frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}\Big]\\
&+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n',n''}+i\Gamma_{n',n''}}-\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\\
&+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n',n''}+i\Gamma_{n',n''}}-\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\Big]\Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\times\Big[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_j)_{g,n''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\Big] \\
\\
&+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\times\Big[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\frac{(r_k)_{g,n''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\Big] \\
\\
&+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big] \\
&+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\Big[\frac{(r_k)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big] \\
&+\frac{(r_k)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\Big] \\
\\
&+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\Big[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big] \\
&+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big] \\
&+\Big[\frac{(r_j)_{n'',n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\Big[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\Big] \\
&+\frac{(r_j)_{n,g}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\Big]\Big]\Big\}
\end{aligned}
\tag{13}
$$

532 nm 光 + IR 光による SFG と同じ波長に $2\times1064$ nm 光 + IR 光 による 4 波混合（4WM）光が現れるときに、(12)式が使える。また、上式からわかることは、振動共鳴を増強する電子共鳴項には生成光に加えて途中で経由する和周波エネルギー（差周波エネルギー）、及び 2 倍周波エネルギーによる共鳴もあり得るということである。特に前者は、生成光の半分のエネルギーで生じるから、共鳴する励起準位が低いところにある時に現れる共鳴であることに注意しよう。可視光による電子共鳴についても同様なことが言える。

（３次の分極－２：３波長光による４波混合）

$$\chi^{(3)}{}_{ijkl}(\omega_0=\omega_1+\omega_2+\omega_3)=P_i^{(3)}(\omega_0=\omega_1+\omega_2+\omega_3)/E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3)$$

$$=-N\frac{e^4}{\hbar^3}\sum_{g,n,n',n''}\{\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_3-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}$$

$$\times[\frac{(r_j)_{n',n}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n',n}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_3+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}$$

$$\times[\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_2+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_2-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}$$

$$\times[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_j)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{n',n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]$$

$$+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]$$

$$
+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_2+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}
$$

$$
\times[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_2+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_j)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]
$$

$$
+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_j)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]
$$

$$
+[\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]
$$

$$
+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]
$$

$$
+\frac{(r_j)_{n,g}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}
$$

$$
\times[\frac{(r_l)_{n',n}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_k)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]
$$

$$
+\frac{(r_l)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]
$$

$$
+\frac{(r_k)_{n',n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{g,n''}(r_l)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{g,n''}(r_i)_{n'',n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]
$$

$$
+\frac{(r_k)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]
$$

$$
+\frac{(r_j)_{g,n''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}
$$

$$
\times[\frac{(r_l)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_k)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]
$$

$$
+\frac{(r_l)_{n,g}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_k)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]
$$

$$
+\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}[\frac{(r_i)_{n',n}(r_l)_{n,g}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n',n}(r_i)_{n,g}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}]
$$

$$
+\frac{(r_k)_{n,g}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_l)_{n'',n'}(r_i)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n,n'}+i\Gamma_{n,n'}}-\frac{(r_i)_{n'',n'}(r_l)_{n',n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}]]\} \tag{14}
$$

**$\omega_2$ を $-\omega_2$ に置き換えると、**266 nm **光** - 532 nm **光**+ IR **光による** SFG **波長での** 4WM **項になる。**(13) **式の下に記したように、このときには電子共鳴による信号の増強が可能である。振動共鳴を増強するのは、生成光と** 532 nm **光及び** 266 nm **光と** IR **光の和周波に当たる周波数での共鳴である。**266 nm **光の2倍波による共鳴はないことに注意しよう。ただし、振動非共鳴の** BG **項には、生成光、**532 nm **光、**266 nm **光による共鳴の他に** 266 nm **光** - 532 nm **光による共鳴もあるので、**532 nm **付近に電子吸収がある場合にはバックグランドが強くなるであろう。**

## ４．分子の配向：分子固定テンソルから空間固定テンソルへ

スペクトル測定をするときに、入射する光及び検出する光の進行方向や偏光方向は実験室に固定した座標系で定義する。一方、分子振動の方向、遷移モーメントの向き等は分子に固定した座標系を使うときれいに整理される。分子にとって、その分子の座標軸（分子固定系）で見たときにどの様な方向からどのような偏光の光が当たるか（分子面に垂直か平行かなど）が光にどう応答するかを決める因子である。従って、個々の分子は実験室系に対してどのような配向を取っているかによって光に対する応答が違ってくる。SFG を考えるときにも、まず分子に立って考える。即ち、感受率テンソルの成分の間の関係を整理する時には分子が持つ対称性を考慮して定義される分子固定座標系（原点を重心に置き、分子の対称軸や対称面に座標軸が重なるようにした座標系）を用いる。一方、実験結果を解釈するときには、実験室固定系（原点は分子の重心に置くが座標軸の方向はサンプルや実験台に対して定義する）を用いなければならない。

原点を共有する二つのデカルト座標系はオイラー角を使って結びつけられる。即ち、分子を構成する原子について、分子固定系で表した座標を $(a, b, c)$、実験室固定系で表した座標を $(x, y, z)$ とするときに、二組の座標値の間には次のような変換式が成り立つ。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} V_{xa}, V_{xb}, V_{xc} \\ V_{ya}, V_{yb}, V_{yc} \\ V_{za}, V_{zb}, V_{zc} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \qquad (15)$$

行列 **V** の行列要素の具体的な表式については、別途に用意したファイル「分子固定から空間固定へ.doc、変換行列(xyz).doc」または文献（例えば、Hirose et al., *Appl. Spectrosc.*）を参照して欲しい。その際に注意すべきことは、空間固定系の z 軸を分子固定系の c 軸に重ねる操作にあたって採用する回転を x 軸まわりに取るか y 軸まわりに取るかによって、３つの角で定義するオイラー角のうちの２個が違った値をとり、変換行列 **V** の行列要素の表式が違ってしまうことである。刊行されている教科書や論文では、著者の好みによってまちまちの取り方がなされている。つぎはぎやパッチ細工をする際には、定義の混用を避けるように細心の注意を払わなければならない。

ベクトルの座標軸成分は 1 個の下付きで指定されるが、SFG テンソルの成分は 3 個の座標軸方向を指定しなければならない。この SFG テンソルの成分もオイラー角を使った変換行列を介して結びつけることが出来て、分子固定系で成分を表したテンソル $\beta_a$ と実験室固定系で成分を表したテンソル $\beta_x$ の間には次の変換が成り立つ。

$$\beta_x = \mathbf{W}\beta_a \quad . \qquad (16)$$

$\beta_a$ と $\beta_x$ はそれぞれ $\beta_{xxx}, \beta_{xyz},$ 及び $\beta_{aab}, \beta_{acb},$ 等で表される 27 個の成分を持つので、**W** は 27 行 27 列の行列である。具体的な表式は上記のファイルおよび文献を参照されたい。

表面の対称性と分子の対称性の両方を考慮して成分の間に成り立つ関係を取り入れると、独立なテンソル成分の数が少なくなる。そのため、多くの文献ではこの手続きを使って簡約した表式が用いられている。その場合には、**W** が正方行列とは限らないので注意しよう。表面と分子で対称性が違う場合には、２つの系で独立な成分の数が違うことがあるのである。たとえば 3 回以上の回転対称を持つ

系では、回転軸を z 軸にとったときに $\beta_{yyz} = \beta_{xxz}, \beta_{yzy} = \beta_{xzx}, \beta_{zyy} = \beta_{zxx}$ の関係がある。

分子あたりの感受率から出発して巨視的な感受率を求める時に、すべての分子が同じ配向をしている場合には 1 組のオイラー角を与えて分子の数だけ倍数すれば済み、分子がランダムに配向している場合には、3 つのオイラー角がとりうるすべての角について平均したものが分子あたりの平均感受率になる。何個かの分子ごとに違った配向を取っている場合（たとえば互いに 180 度あるいは 120 度の角度を取っている分子の組がある場合）には、まずそのような分子の組について和をとり、次いで組の総数分だけ倍数する。但し、分子間の双極子－双極子相互作用の効果を取り入れる場合には、さらにこみ入った取り扱いが必要である。

憶えておく価値があることは、分子の c 軸まわりの回転 $(\chi)$ 及び空間固定系の z 軸まわりの回転 $(\phi)$ に関して見たときに、変換係数に含まれるのは $\cos\chi, \sin\chi, \cos 2\chi, \sin 2\chi, \cos 3\chi, \sin 3\chi, \cos\phi, \sin\phi, \cos 2\phi, \sin 2\phi, \cos 3\phi, \sin 3\phi$ 及び角度に依存しない定数だということである。SFG 光の強度は感受率の 2 乗に比例するから、試料を回転して得られるスペクトルには、回転角について 6 回対称までがあり得ることになる。（対称性が低い場合には低くなる。鏡面対称しかないときには 2 回対称、ランダム配向ではフラットな角度依存になる。）

なお、この手続きで気になるのは、個々の分子からの SFG 光についてその電場のベクトル和を取るのと、分極の段階でベクトル和を取るのとでは違いがあるのではなかろうかということである。上の説明はトータルの分極が先ず出来てから光になると言う立場に立っているが、個々の分子の分極が出す光を集めたものが観測される光であるとするなら話が違ってくる。下の 6 節に記すように、振動分極が光になる際の係数は偏光によって違った値を取る。分極から L 係数を介して光電場に至る手続きまでを分子固定系で行ってから、分子ごとの電場ベクトルを空間固定系で表してベクトル和を取ったものは、上の手続きによる結果との間に何がしかの違いを持つのではなかろうか。

上で述べた巨視的感受率と分子配向に関する考察は、試料表面に固定した座標軸を取っているときに有効なものである。試料を回転させたときに信号強度が変化する様子を探るためには、試料固定系と実験室固定系の間のオイラー角を使った表式を行う必要がある。

## ５．入射光の電場

表面に SFG 分極を誘起するのは、入射光によって表面に作られる振動電場である。即ち、入射光の電場と反射光の電場が SFG 分極を作る。ところで、表面電場を求めるときに、入射光の電場を単純に $(1 + r_{12}^{p(s)})$ 倍すれば良いように思われるが、これは、p 偏光に対しては誤りである。屈折率が小さい媒質から大きい媒質に入射する光の反射を考えるとき、入射光電場と反射光電場の間の符号関係が、ブリュースター角（p 偏光に対する振幅反射係数 $r_{12}^{p} = r_{12}^{y}$ がゼロになる入射角）を境にして変化する。$r_{12}^{p}$ の符号が、ブリュースター角を境に負から正に変わるのである（s 偏光に対する振幅反射係数 $r_{12}^{s}$ は、全ての入射角に対して負のままである）。しかし、p 偏光を表面に平行な成分（x 成分）と垂直な成分（z 成分）に分けると、それぞれに対する反射係数 $r_{12}^{x}$ と $r_{12}^{z}$ の符号が示す入射角による変化は、同じではない。ブリュースター角を挟んで、$r_{12}^{x}$ は負から正に変わり、$r_{12}^{z}$ は正から負に変わるのである。入射角及び屈折率と電場の振幅反射係数との関係式は“フレネル係数など.doc”ファイルに示してあるので、各自が上記の事実を確認されたい。

さらに、基板が透明でその厚みが薄いときには、反対側の界面で反射して戻ってくる光も考えなけ

ればならない。即ち、基板内部での多重反射の効果も考慮する必要が生じる。厚みによっては干渉効果を無視してはならない場合があることに注意しよう。実際の話、薄膜の SFG, SHG 分極とそれによる電場振幅との関係（いわゆる L 係数）を与える表式に膜の屈折率が含まれるのは、SFG, SHG 光の膜内部での多重反射を（膜厚ゼロの極限で）取り入れた結果なのである。

上で記したのは、入射光と反射光によって各分子に（線形）分極が誘起されるまでの話、すなわち、通常の反射・屈折の式を使って求められる電場によって誘起される分極の話である。厳密には、これらの分子分極からも入射光と同じ周波数で振動する電場がまわりに作られるので、実際に分子が感じる電場は、反射・屈折の式を使って求められる電場と必ずしも一致しない。まわりの分子の分極がもとになって生じる電場も考慮しなければならないのである。この作業をするのが双極子－双極子相互作用と言われるものである。溶液の中の分子が感じる電場や分子結晶の光学効果を議論する際に、遮蔽効果あるいは局所場補正を考えなければならないのと同じ理屈である。等方的な媒質に対する局所場補正として良く知られているのは、ローレンツの補正式である。しかし、異方性媒質に対する一般的な補正式はまだ知られていないが、表面吸着種に関しては、赤外スペクトル（IRAS）に現れる被覆率依存性に関連して、定式が行われている。SFG スペクトルの解析で局所場を考慮することはまだやられていない。この試みを、別フォルダ「dipole-dipole」に記してみた。

## ６．SFG 分極と SFG 光の電場

ファイル「電気双極子の電場と放射.doc」を参照されたい。

## ７．厚みを有する膜からの SFG 発生

フォルダー「膜からの SFG」に入っているファイル群を参照されたい。

## 付録 A：時間を含む摂動における近似展開

赤外・可視和周波発生は、照射赤外光および可視光と分子の相互作用項による摂動のうちの 2 次摂動項 $H'$ から生じる。摂動項 $H'$ が作用することによって波動関数が変化するのだが、摂動がかかる前には状態 $n$ を取っていた分子が、摂動を受けて変化したときの波動関数を下のように表す。

$$\Psi(r,t) = c(t)_{n,n}\Psi_n^{(0)}(r,t) + \sum_{m \neq n} c(t)_{m,n}\Psi_m^{(0)}(r,t)\ . \tag{A-1}$$

（初期条件を $c_{n,n}(t)=1$ としたときに、$|c_{m,n}(t)|^2$ は、もともと $n$ 状態にいた分子が、時刻 $t$ 経過したときには $m$ 状態に見出される確率を表す。この値を経過時間で割ると、単位時間あたりの遷移確率になる。）

$\Psi_m^{(0)}(r,t) = \psi_m(r) e^{-iE_m t/\hbar}$ であるから、時間を含むシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) = H\Psi(r,t)$ をこれに適用すると、下式が得られる。

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^{(0)}(r,t) &= i\hbar\{\dot{c}(t)_{n,n}\Psi^{(0)}{}_{n}(r,t)+\sum_{m\neq n}\dot{c}(t)_{m,n}\Psi^{(0)}{}_{m}(r,t) \\
&\quad -(i/\hbar)[E_n c(t)_{n,n}\Psi^{(0)}{}_{n}(r,t)+\sum_{m\neq n}E_m c(t)_{m,n}\Psi^{(0)}{}_{m}(r,t)]\} \\
&= H\Psi^{(0)}(r,t) = E_n c(t)_{n,n}\Psi^{(0)}{}_{n}(r,t)+\sum_{m\neq n}E_m c(t)_{m,n}\Psi^{(0)}{}_{m}(r,t) \\
&\quad + c(t)_{n,n}H'\Psi^{(0)}{}_{n}(r,t)+\sum_{m\neq n}c(t)_{m,n}H'\Psi^{(0)}{}_{m}(r,t) \;.
\end{aligned}
$$

即ち、

$$
i\hbar[\dot{c}(t)_{n,n}\Psi^{(0)}{}_{n}(\mathbf{r},t)+\sum_{m\neq n}\dot{c}(t)_{n,m}\Psi^{(0)}{}_{m}(\mathbf{r},t)] = c(t)_{n,n}H'\Psi^{(0)}{}_{n}(\mathbf{r},t)+\sum_{m\neq n}c(t)_{m,n}H'\Psi^{(0)}{}_{m}(\mathbf{r},t) \qquad \text{(A-2)}
$$

光による摂動 $H'(t)$ は $r(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$ の形を取る。一方、摂動の無いときの分子が空間に関して反転対称を持つなら、$r$ は分子の固有状態に対して非対角である。（細かいことを言えば、光は実験室系から印加されるので、空間座標で表したハミルトニアンが持つ反転対称性からこの非対角性が出てくる。分子内座標で表した行列要素は、永久双極子モーメントを持つ分子で対角要素を持つ。）また、定常状態の波動関数は規格直交関数になっている。即ち、波動関数 |m>、|n> が電子・振動・回転の全てを含むときに、$\langle n|m\rangle=\delta_{nm}$, $\langle n|r|n\rangle=0$ である。

以後、$\langle n|r|m\rangle \equiv r_{nm}$, $E_n/\hbar \equiv \omega_n$ と置く。

$r_{nm}$ は 1 次の微小量であるとして、$c(t)_{n,n}, c(t)_{m,n}$ を摂動展開すると下の逐次近似を得る。（導出は付録 B に示す。）

（１次摂動）

$$
c(t)_{l,n}{}^{(1)} = \frac{r_{1n}}{\hbar}[\frac{e^{-i(\omega-\omega_{1n})t}}{\omega-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega+\omega_{1n})t}}{\omega+\omega_{1n}}], \quad (l\neq n)
$$

$$
c(t)_{n,n}{}^{(1)} = 0 \qquad \text{(A-3)}
$$

（２次摂動）

$$
c(t)_{n,n})^{(2)} = -(1/\hbar^2)\sum_{m\neq n}r_{nm}r_{mn}[\frac{1}{\omega-\omega_{mn}}(it-\frac{e^{-2i\omega t}}{2\omega})-\frac{1}{\omega+\omega_{mn}}(it+\frac{e^{2i\omega t}}{2\omega})], \qquad (\omega\neq\omega_{nm}) \qquad \text{(A-4)}
$$

$$
c(t)_{l,n}{}^{(2)} = (1/\hbar^2)\sum_{m\neq n}r_{lm}r_{mn}e^{i\omega_{1n}t}[\frac{1}{\omega+\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}+\frac{e^{2i\omega t}}{(2\omega+\omega_{1n})}) - \frac{1}{\omega-\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}-\frac{e^{-2i\omega t}}{(2\omega-\omega_{1n})})]
$$

$$
(l\neq n,\ \omega\neq\omega_{mn},\ \omega\neq\omega_{lm}) \qquad \text{(A-5)}
$$

波長が異なる 2 つの入射光がある場合の摂動の結果は、下のようになる。

$$
\begin{aligned}
c(t)_{l,n}{}^{(1)} &= \frac{r_{1n}}{\hbar}[(\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_{1n})t}}{\omega_1-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega_1+\omega_{1n})t}}{\omega_1+\omega_{1n}}) \\
&\quad +(\frac{e^{-i(\omega_2-\omega_{1n})t}}{\omega_2-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega_2+\omega_{1n})t}}{\omega_2+\omega_{1n}})] \quad (l\neq n), \qquad \text{(A-6)}\\
c(t)_{n,n}{}^{(1)} &= 0,
\end{aligned}
$$

$$c(t)_{n,n}{}^{(2)} = -(1/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{nm}r_{mn}\{[\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}}(it-\frac{e^{-2i\omega_1 t}}{2\omega_1})-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}(it+\frac{e^{2i\omega_1 t}}{2\omega_1})]$$

$$+[\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}(it-\frac{e^{-2i\omega_2 t}}{2\omega_2})-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}(it+\frac{e^{2i\omega_2 t}}{2\omega_2})]$$

$$+\frac{1}{\omega_1-\omega_2}[(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}})e^{i(\omega_1-\omega_2)t}+(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}-\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}})e^{i(\omega_1+\omega_2)t}] \qquad \text{(A-7)}$$

$$-\frac{1}{\omega_1+\omega_2}[(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}})e^{i(\omega_1+\omega_2)t}+(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}})e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}]\}$$

$$(\omega_1,\omega_2\neq\omega_{nm}),$$

$$c(t)_{l,n}{}^{(2)} = (1/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{lm}r_{mn}$$

$$\times\{e^{i\omega_{1n}t}[\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}+\frac{e^{2i\omega_1 t}}{2\omega_1+\omega_{1n}})-\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}-\frac{e^{-2i\omega_1 t}}{2\omega_1-\omega_{1n}})$$

$$+\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}+\frac{e^{2i\omega_2 t}}{2\omega_1+\omega_{1n}})-\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}(\frac{1}{\omega_{1n}}-\frac{e^{-2i\omega_2 t}}{2\omega_1-\omega_{1n}})] \qquad \text{(A-8)}$$

$$+e^{i\omega_{ml}t}[\frac{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{ml}}(\frac{-1}{\omega_2-\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}})+\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{ml}}(\frac{-1}{\omega_2+\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}})$$

$$+\frac{e^{i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{ml}}(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}})+\frac{e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{ml}}(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}})]\},$$

$$(l\neq n,\ \omega_1,\omega_2\neq\omega_{mn},\ \omega_1,\omega_2\neq\omega_{lm}).$$

**上の結果から、1 次近似で遷移確率が大きくなるのは、分子のエネルギー準位の間隔が光子のエネルギーと一致し、さらに準位の間で座標に関する行列要素がゼロでないときである。なお、エネルギーが一致しなくても値はあるが、このことがラマン散乱に関係している。そして、2 次近似になると、光子エネルギーの 2 倍、和、差が遷移エネルギーと一致するときにも確率が大きくなることがわかる。**

**入射光の電場によって分子に誘起される分極 $\boldsymbol{p}(t)$ は、$<|\boldsymbol{p}(t)|> = e<\Psi(\boldsymbol{r},t)|\boldsymbol{r}|\Psi(\boldsymbol{r},t)>$ で与えられる。即ち、**

**（1 次近似）**

$$p(t)^{(1)} = \sum_{m\neq n}(c(t)_{m,n}{}^{(1)}r_{nm}+c(t)_{m,n}{}^{(1)*}r_{mn})$$

$$=\frac{1}{\mathrm{h}}\sum_{m\neq n} r_{nm}r_{mn}[\frac{e^{i(\omega-\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega-\omega_{1n})t}}{\omega-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega+\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega+\omega_{1n})t}}{\omega+\omega_{1n}}] \qquad \text{(A-9)}$$

**（2 次近似）**

$$p(t)^{(2)} = \sum_{m\neq n}(c(t)_{m,n}{}^{(2)}r_{nm}+c(t)_{m,n}{}^{(2)*}r_{mn})+\sum_{m,l\neq n}c(t)_{m,n}{}^{(1)*}c(t)_{l,n}{}^{(1)}r_{ml}$$

$$=\frac{1}{\mathrm{h}^2}\sum_{m,l\neq n} r_{nm}r_{ml}r_{\mathrm{ln}}\{e^{i\omega_{mn}t}[\frac{1}{\omega_{mn}(\omega+\omega_{1n})}-\frac{1}{\omega_{mn}(\omega-\omega_{1n})}$$

$$+\frac{e^{2i\omega t}}{(2\omega+\omega_{mn})(\omega+\omega_{1n})}+\frac{e^{-2i\omega t}}{(2\omega-\omega_{mn})(\omega-\omega_{1n})}]$$

$$+e^{-i\omega_{1n}t}[\frac{1}{\omega_{1n}(\omega+\omega_{mn})}-\frac{1}{\omega_{1n}(\omega-\omega_{mn})}$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{e^{2i\omega t}}{(\omega-\omega_{mn})(2\omega-\omega_{1n})}+\frac{e^{-2i\omega t}}{(\omega+\omega_{mn})(2\omega+\omega_{1n})}] \\
&+e^{i\omega_{lm}t}[\frac{1}{(\omega-\omega_{mn})(\omega-\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega+\omega_{mn})(\omega+\omega_{1n})} \\
&-\frac{e^{2i\omega t}}{(\omega-\omega_{mn})(\omega+\omega_{1n})}-\frac{e^{-2i\omega t}}{(\omega+\omega_{mn})(\omega-\omega_{1n})}]\}
\end{aligned}
\tag{A-10}
$$

入射光が 2 波長の場合には、結果は下のようになる。

$$
\begin{aligned}
p^{(1)}(t)=\frac{1}{\hbar}\sum_{m\neq n} r_{nm}r_{mn}[&\frac{e^{i(\omega_1-\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega_1-\omega_{1n})t}}{\omega_1-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega_1+\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega_1+\omega_{1n})t}}{\omega_1+\omega_{1n}} \\
&+\frac{e^{i(\omega_2-\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega_2-\omega_{1n})t}}{\omega_2-\omega_{1n}}-\frac{e^{i(\omega_2+\omega_{1n})t}+e^{-i(\omega_2+\omega_{1n})t}}{\omega_2+\omega_{1n}}]
\end{aligned}
\tag{A-11}
$$

$p(t)^{(2)}$ については、それぞれの波長での 2 倍波、直流成分に加えて別途に付け加わる交差項だけを摘出して下に記す。

$$
\begin{aligned}
p(t)^{(2)} &= \text{Eq. }(A-10)\text{ with }\omega\text{ put to }\omega_1\text{ and }\omega_2\ + \\
&+\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m,l\neq n} r_{nm}r_{ml}r_{1n}e^{-i\omega_{ml}t}\{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}[\frac{1}{(\omega_2+\omega_{mn})(\omega_1+\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_2-\omega_{1n})(\omega_1-\omega_{mn})} \\
&\qquad+\frac{1}{(\omega_1-\omega_2-\omega_{ml})}[\frac{-1}{(\omega_2-\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_1+\omega_{1n})} \\
&\qquad+\frac{1}{(\omega_2+\omega_{mn})}+\frac{1}{(\omega_1-\omega_{mn})}] \\
&\quad+e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}[\frac{1}{(\omega_2+\omega_{mn})(\omega_1+\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_1-\omega_{1n})(\omega_2-\omega_{mn})} \\
&\qquad+\frac{1}{(\omega_1-\omega_2+\omega_{ml})}[\frac{1}{(\omega_2+\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_1-\omega_{1n})} \\
&\qquad-\frac{1}{(\omega_2-\omega_{mn})}+\frac{1}{(\omega_1+\omega_{mn})})] \\
&\quad+e^{+i(\omega_1+\omega_2)t}[\frac{-1}{(\omega_2+\omega_{1n})(\omega_1-\omega_{mn})}+\frac{-1}{(\omega_2-\omega_{mn})(\omega_1+\omega_{1n})} \\
&\qquad+\frac{1}{(\omega_1+\omega_2-\omega_{ml})}[\frac{1}{(\omega_2+\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_1+\omega_{1n})} \\
&\qquad-\frac{1}{(\omega_2-\omega_{mn})}+\frac{1}{(\omega_1-\omega_{mn})})] \\
&\quad+e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}[\frac{-1}{(\omega_2-\omega_{1n})(\omega_1+\omega_{mn})}+\frac{-1}{(\omega_1-\omega_{1n})(\omega_2+\omega_{mn})} \\
&\qquad+\frac{1}{(\omega_1+\omega_2+\omega_{ml})}[\frac{1}{(\omega_2-\omega_{1n})}+\frac{1}{(\omega_1-\omega_{1n})} \\
&\qquad-\frac{1}{(\omega_2+\omega_{mn})}+\frac{1}{(\omega_1+\omega_{mn})})]\}
\end{aligned}
\tag{A-12}
$$

以上の式から、どのようなときに分極が共鳴的な増大を示すかを理解することができる。

## 付録 B　時間を含む相互作用の摂動論における展開係数

（A-1）式の両辺に左から $\Psi_n^*$ 及び $\Psi_l^*$ を掛けて全空間について積分すると下式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{n,n} &= -(i/\mathrm{h})\sum_{m\neq n} c(t)_{m,n}\, r_{nm}\left(e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_n)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_n)]t}\right)\\
\dot{c}(t)_{l,n} &= -(i/\mathrm{h})\{c(t)_{n,n}\, r_{nm}\left(e^{i[\omega-(\omega_n-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_n-\omega_l)]t}\right)\\
&\quad + \sum_{m\neq n} c(t)_{m,l}\, r_{lm}\left(e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_l)]t}\right)\} \qquad (\mathrm{n} \neq \mathrm{m},\ \mathrm{m}\neq l,\ \mathrm{n}\neq l)\ . \qquad \text{(B-1)}
\end{aligned}
$$

$r_{nm}$ を 1 次の微小量として $c(t)_{n,n}$, $c(t)_{m,n}$ を摂動展開すると下式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{n,n} &= -(i/\mathrm{h})\sum_{m\neq n}[c(t)_{n,n}{}^{(1)} + c(t)_{n,n}{}^{(2)} + c(t)_{n,n}{}^{(3)} + \ldots]\, r_{nm}[e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_n)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_n)]t}]\\
\dot{c}(t)_{l,n} &= -(i/\mathrm{h})\{[1 + c(t)_{n,n}{}^{(1)} + c(t)_{n,n}{}^{(2)} + c(t)_{n,n}{}^{(3)} + \ldots]\, r_{nm}[e^{i[\omega-(\omega_n-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_n-\omega_l)]t}]\\
&\quad + \sum_{m\neq n}[c(t)_{m,n}{}^{(1)} + c(t)_{m,n}{}^{(2)} + c(t)_{m,n}{}^{(3)} + \ldots]\, r_{lm}[e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_l)]t}]\} \qquad \text{(B-2)}
\end{aligned}
$$

これを逐次近似で解いてやると下のようになる。

（1 次近似）

$$
\begin{aligned}
c(t)_{l,n}{}^{(1)} &= \frac{r_{ln}}{\mathrm{h}}\left[\frac{e^{-i(\omega-\omega_{ln})t}}{\omega-\omega_{ln}} - \frac{e^{i(\omega+\omega_{ln})t}}{\omega+\omega_{ln}}\right], \quad (l\neq n)\ , \qquad \text{(B-3)}\\
c(t)_{n,n}{}^{(1)} &= 0
\end{aligned}
$$

（2 次近似）　時間微分に対して下の方程式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{n,n} &= -(i/\mathrm{h})\sum_{m\neq n} c(t)_{m,n}{}^{(1)}\, r_{nm}[e^{i(\omega-\omega_{mn})t} + e^{-i(\omega+\omega_{mn})t}]\\
&= (i/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{nm} r_{mn}\left[\frac{1+e^{2i\omega t}}{\omega+\omega_{mn}} - \frac{1+e^{-2i\omega t}}{\omega-\omega_{mn}}\right] \qquad (\omega\neq\omega_{nm}) \qquad \text{(B-4)}
\end{aligned}
$$

$$
\dot{c}(t)_{l,n} = (i/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{lm} r_{mn} e^{i\omega_{ln}t}\left[\frac{1+e^{2i\omega t}}{\omega+\omega_{mn}} - \frac{1+e^{-2i\omega t}}{\omega-\omega_{mn}}\right] \qquad (l\neq \mathrm{n},\ \omega\neq\omega_{mn},\ \omega\neq\omega_{lm}) \qquad \text{(B-5)}
$$

これより、下を得る。

$$
c(t)_{n,n}{}^{(2)} = -(1/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{nm} r_{mn}\left[\frac{1}{\omega-\omega_{mn}}\left(it - \frac{e^{-2i\omega t}}{2\omega}\right) - \frac{1}{\omega+\omega_{mn}}\left(it + \frac{e^{2i\omega t}}{2\omega}\right)\right] \qquad (\omega\neq\omega_{nm}) \qquad \text{(B-6)}
$$

$$
c(t)_{l,n}{}^{(2)} = (1/\mathrm{h}^2)\sum_{m\neq n} r_{lm} r_{mn} e^{i\omega_{ln}t}\left[\frac{1}{\omega+\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}} + \frac{e^{2i\omega t}}{(2\omega+\omega_{ln})}\right) - \frac{1}{\omega-\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}} - \frac{e^{-2i\omega t}}{(2\omega-\omega_{ln})}\right)\right] \qquad \text{(B-7)}
$$

$$
(l\neq n,\ \omega\neq\omega_{mn},\ \omega\neq\omega_{lm})
$$

入射光が 2 波長の場合には、1 次近似では成分ごとの和として表され、2 次近似以上では交差項が

入り込む。2 次近似では下の微分方程式を解くことになる。

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{n,n}{}^{(2)} &= -(i/\hbar)\sum_{m\neq n} c(t)_{m,n}{}^{(1)} r_{nm}[(e^{i(\omega_1-\omega_{mn})t}+e^{-i(\omega_1+\omega_{mn})t})+(e^{i(\omega_2-\omega_{mn})t}+e^{-i(\omega_2+\omega_{mn})t})] \\
&= (i/\hbar^2)\sum_{m\neq n} r_{nm}r_{mn}\{[(\frac{1+e^{2i\omega_1 t}}{\omega_1+\omega_{mn}}-\frac{1+e^{-2i\omega_1 t}}{\omega_1-\omega_{mn}})+(\frac{1+e^{2i\omega_2 t}}{\omega_2+\omega_{mn}}-\frac{1+e^{-2i\omega_2 t}}{\omega_2-\omega_{mn}})] \\
&\quad -\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}+e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_{mn}}-\frac{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}+e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_2-\omega_{mn}} \\
&\quad +\frac{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}+e^{i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_{mn}}+\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}+e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_2+\omega_{mn}}]\} \qquad (\omega_1,\omega_2\neq\omega_{nm})
\end{aligned}
\tag{B-8}
$$

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{l,n}{}^{(2)} &= (i/\hbar^2)\sum_{m\neq n} r_{lm}r_{mn}\{e^{i\omega_{\mathrm{ln}}t}[\frac{1+e^{2i\omega_1 t}}{\omega_1+\omega_{mn}}-\frac{1+e^{-2i\omega_1 t}}{\omega_1-\omega_{mn}}+\frac{1+e^{2i\omega_2 t}}{\omega_2+\omega_{mn}}-\frac{1+e^{-2i\omega_2 t}}{\omega_2-\omega_{mn}}] \\
&\quad +e^{i\omega_{ml}t}[\frac{e^{i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_{mn}}+\frac{e^{i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_2+\omega_{mn}} \\
&\quad -\frac{e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_{mn}}-\frac{e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}+e^{i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_2-\omega_{mn}}]\}, \\
&(l\neq n,\ \omega\neq\omega_{mn},\ \omega\neq\omega_{lm})
\end{aligned}
\tag{B-9}
$$

## 付録 C：密度行列における行列要素の摂動論による計算

Y. R. Shen の教科書に記されている密度行列要素の導出と、差周波で振動する成分に対する表式を記しておこう。まず、密度行列の $nn'$ 要素 $\rho_{nn'}$ に対する基礎方程式は、上記教科書の 2.11 式と 2.15 式である。

$$
\begin{aligned}
&(\frac{\partial\rho_{nn'}}{\partial t})_{relax} = -\Gamma_{nn'}\rho_{nn'} \\
&\frac{\partial\rho^{(l)}_{nn'}}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar}[(H_0,\rho^{(l)}_{nn'})+(H',\rho^{(l-1)}_{nn'})]+(\frac{\partial\rho^{(l)}_{nn'}}{\partial t})_{relax}
\end{aligned}
\tag{C-1}
$$

そして、媒質の分極 $\boldsymbol{P}$ の $l$ 次項は、$<\mathbf{P}^{(l)}>=Tr(\rho^{(l)}\mathbf{P})=\sum_{n,n'}\rho^{(l)}_{nn'}\mathbf{P}_{n'n}$ で与えられる。密度行列の 1 次項には入射光と同じ振動数を持つものだけが含まれ、次数が上がるごとに入射光の組合せの次数（1 波長光の時には、2 倍波、3 倍波という順に）が上がるものとする。そうすると、周波数 $\omega$ で振動する成分に対しては下式が成り立つ。

$$
\partial\rho(\omega)/\partial t = -i\omega\rho(\omega),\ \ \partial\rho(-\omega)/\partial t = +i\omega\rho(-\omega)
\tag{C-2}
$$

相互作用のハミルトニアンは $H' = e\boldsymbol{r}\bullet\boldsymbol{E}$、巨視的な分極ベクトルは $\boldsymbol{P} = -N\,e\boldsymbol{r}$（ここで $\boldsymbol{r}$ はベクトル演算子で分子を構成する粒子、すなわち原子と電子の位置座標）と表される。

座標系を実験室固定の直交座標系とし、下付き $i, j, k, l$ (= x, y, z) はその座標軸を表すとする。また、孤立分子のエネルギー固有状態を下付き g, n, n', n'' で表しこのうちで状態 g は光の摂動がないときの分子が取っている状態とする。

(C-1) 式で $l = 1$ と置いたものについて、両辺の $nn'$ 成分を求めると下式を得る。

$$-\omega\rho^{(1)}(\omega)_{nn'} = \omega_{nn'}\rho^{(1)}(\omega)_{nn'} + \frac{e(r_j)_{nn'}}{\hbar} - i\Gamma_{nn'}$$
$$+\omega\rho^{(1)}(-\omega)_{nn'} = \omega_{nn'}\rho^{(1)}(-\omega)_{nn'} + \frac{e(r_i)_{nn'}}{\hbar} - i\Gamma_{nn'} \tag{C-3}$$

ここで、$\omega_{nn'}$ は状態 n' から状態 n への遷移周波数（$\omega_{nn'} = (E_n - E_{n'})/\hbar$）、下付き $i$ は入射光電場の $i$ 軸成分（ 実験室固定系での ）である。よって、

$$\rho^{(1)}(\omega)_{nn'} = \frac{e(r_i)_{nn'}}{\hbar(\omega - \omega_{nn'} + i\Gamma_{nn'})}(\rho^{(0)}{}_{n'n'} - \rho^{(0)}{}_{nn})$$
$$\rho^{(1)}(-\omega)_{nn'} = \frac{-e(r_i)_{nn'}}{\hbar(\omega + \omega_{nn'} - i\Gamma_{nn'})}(\rho^{(0)}{}_{n'n'} - \rho^{(0)}{}_{nn}) \tag{C-4}$$

ここで、$\rho^{(1)}(-\omega)_{nn'} = \rho^{(1)}(\omega)_{n'n}{}^*$ (with the relation $(r_{nn'})^* = r_{n'n}$) に注目しよう。複素共役を取るときには、下付きの入れ替えを行列要素と遷移周波数についても行う（$\omega_{n'n} = -\omega_{nn'}$）ことにも注意しよう。同じような関係が、分極率テンソルの成分に対しても当てはまる。

波長が異なる 2 つの入射光（周波数を $\omega_1, \omega_2$ とする）がある場合を想定して、そのときの 2 次近似を考えよう。$\rho^{(2)}$ には、$2\omega_1, 2\omega_2$ の成分に加えて、$\omega_1 + \omega_2$ と $\omega_1 - \omega_2$ の周波数成分が含まれている。（厳密には、全く振動しない直流成分も含まれる。）周波数が $\omega_1 + \omega_2$ の成分は、$H'$ の $\omega_1$ 成分と $\rho^{(1)}$ の $\omega_2$ 成分の組合せ、及び $H'$ の $\omega_2$ 成分と $\rho^{(1)}$ の $\omega_1$ 成分の組合せから生じる。一方、周波数が $\omega_1 - \omega_2$ の成分は、$H'$ の $\omega_1$ 成分と $\rho^{(1)}$ の $-\omega_2$ 成分の組合せ、及び $H'$ の $-\omega_2$ 成分と $\rho^{(1)}$ の $\omega_1$ 成分の組合せから生じる。このことを念頭に置いて、2 次の密度行列のうちの 2 つの周波数成分に対する方程式を書き出すと下のようになる。（$\omega_1$ 光の $j$ 軸成分と $\omega_2$ 光の $k$ 軸成分を考える。）

$$\begin{aligned}
(\omega_1 + \omega_2)\rho^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_{nn'} &= \omega_{nn'}\rho^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)_{nn'} - i\Gamma_{nn'} \\
&\quad + \frac{e}{\hbar}\sum_{n''}[(r_j)_{nn''}\rho^{(1)}(\omega_2)_{n''n'} - \rho^{(1)}(\omega_2)_{nn''}(r_j)_{n''n'} \\
&\quad + (r_k)_{nn''}\rho^{(1)}(\omega_1)_{nn''} - \rho^{(1)}(\omega_1)_{nn''}(r_k)_{n''n'}] \\
(\omega_1 - \omega_2)\rho^{(1)}(\omega_1 - \omega_2)_{nn'} &= \omega_{nn'}\rho^{(1)}(\omega_1 - \omega_2)_{nn'} - i\Gamma_{nn'} \\
&\quad + \frac{e}{\hbar}\sum_{n''}[(r_j)_{nn''}\rho^{(1)}(-\omega_2)_{n''n'} - \rho^{(1)}(-\omega_2)_{nn''}(r_j)_{n''n'} \\
&\quad + (r_k)_{nn''}\rho^{(1)}(\omega_1)_{nn''} - \rho^{(1)}(\omega_1)_{nn''}(r_k)_{n''n'}]
\end{aligned} \tag{C-5}$$

上の解は、

$$\rho^{(2)}(\omega_1+\omega_2)_{nn'} = \frac{e^2}{\hbar^2}E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)\frac{1}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}$$
$$\times\sum_{n''}\{\frac{(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''})$$
$$-\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn}) \tag{C-6}$$
$$+\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''})$$
$$-\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn})\}$$

$$\rho^{(2)}(\omega_1-\omega_2)_{nn'} = \frac{e^2}{\hbar^2}E_j(\omega_1)E_k(-\omega_2)\frac{1}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}$$
$$\times\sum_{n''}\{-\frac{(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_2+\omega_{n''n'}-i\Gamma_{n''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''})$$
$$+\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_2+\omega_{nn''}-i\Gamma_{nn''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn}) \tag{C-7}$$
$$+\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''})$$
$$-\frac{(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn})\}$$

$$\rho^{(2)}(2\omega)_{nn'} = \frac{e^2}{\hbar^2}E_j(\omega)E_k(\omega)\frac{1}{2\omega-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}$$
$$\sum_{n''}[\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}+(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''}) \tag{C-8}$$
$$-\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}+(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn})]$$

$$\rho^{(2)}(0=\omega-\omega)_{nn'} = \frac{e^2}{\hbar^2}E_j(\omega)E_k(-\omega)\frac{1}{-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}$$
$$\sum_{n''}\{[\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}-\frac{(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega+\omega_{n''n'}-i\Gamma_{n''n'}}](\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n''n''}) \tag{C-9}$$
$$-[\frac{(r_j)_{nn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}-\frac{(r_k)_{nn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega+\omega_{nn''}-i\Gamma_{nn''}}](\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{nn})\}$$

**下の一般式で、（最後に取り入れる）相互作用項で考える光の周波数を** $\omega_j$、**その電場の方向を** $j$ **軸とすると、下の関係式が成り立つ。**

$$\frac{\partial\rho^{(l)}(\omega)_{nn'}}{\partial t} = -i[\omega_{nn'}\rho^{(l)}(\omega)_{nn'} - i\Gamma_{nn'}\rho^{(l)}(\omega)_{nn'} + (H'_{\mathrm{int}},\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{nn'})/\hbar]$$

$$\rho^{(l)}(\omega)_{nn'} = \frac{e}{\hbar}E_j(\omega_j)\frac{\sum_{n''}[(r_j)_{nn''}\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{n''n'} - (r_j)_{n''n'}\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{nn''})]}{\omega-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} \tag{C-10}$$

**これより、3 次近似は下のように求められる。**

$$
\begin{aligned}
\rho^{(3)}(2\omega_1+\omega_2)_{n,n'} &= \frac{e^3}{h^3}\frac{E_j(\omega_1)E_k(\omega_1)E_l(\omega_2)}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} \\
&\times\sum_{n''}\{[(r_j)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1_k}+\omega_2)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1_k}+\omega_2)_{n,n''}(r_j)_{n'',n'}] \\
&\quad +[(r_k)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1_j}+\omega_2)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1_j}+\omega_2)_{n,n''}(r_k)_{n'',n'}] \\
&\quad +[(r_l)_{n,n''}\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n,n''}(r_l)_{n'',n'}]\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=\sum_{n'',n'''}\{&\frac{(r_j)_{n,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[\frac{(r_k)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_2-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}}{\omega_2-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''}) \\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_k)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_2-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_2-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn}) \\
&+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_k)_{n,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[\frac{(r_j)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_2-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}}{\omega_2-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''}) \\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_j)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[\frac{(r_j)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_2-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}}{\omega_2-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn}) \\
&+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&-\frac{(r_j)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_l)_{n,n''}}{2\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[(r_j)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}+(r_k)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}]\\
&\times[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})-\frac{1}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})]\\
&-\frac{(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[(r_j)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}+(r_k)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}]\\
&\times[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})-\frac{1}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})]\}
\end{aligned}
\tag{C-11}
$$

$$
\begin{aligned}
\rho^{(3)}(2\omega_1-\omega_2)_{n,n'}=&\frac{e^3}{h^3}\frac{E_j(\omega_1)E_k(\omega_1)E_l(-\omega_2)}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\\
&\times\sum_{n''}\{[(r_j)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1_k}-\omega_2)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1_k}-\omega_2)_{n,n''}(r_j)_{n'',n'}]\\
&+[(r_k)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1_j}-\omega_2)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1_j}-\omega_2)_{n,n''}(r_k)_{n'',n'}]\\
&+[(r_l)_{n,n''}\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n'',n'}-\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n,n''}(r_l)_{n'',n'}]\}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
=\sum_{n'',n'''}\{&\frac{(r_j)_{n,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[-\frac{(r_k)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_2+\omega_{n'''n'}-i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}}{\omega_2+\omega_{n''n'''}-i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})\\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&-\frac{(r_k)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
-&\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[-\frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{n'''n''}-i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{nn'''}-i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\\
&+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&-\frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
+&\frac{(r_k)_{n,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[-\frac{(r_j)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_2+\omega_{n'''n'}-i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}}{\omega_2+\omega_{n''n'''}-i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})\\
&+\frac{(r_l)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&-\frac{(r_k)_{n'',n'''}(r_l)_{n''',n'}}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Big[-\frac{(r_j)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{n'''n''}-i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&\qquad+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{nn'''}-i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\\
&\qquad+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})\\
&\qquad-\frac{(r_j)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\frac{(r_l)_{n,n''}}{2\omega_1-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}[(r_j)_{n'',n'''}(r_k)_{n''',n'}+(r_k)_{n'',n'''}(r_j)_{n''',n'}]\\
&\times\Big[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})-\frac{1}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})\Big]\\
&-\frac{(r_l)_{n'',n'}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}[(r_j)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}+(r_k)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}]\\
&\times\Big[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})-\frac{1}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Big]\Big\}
\end{aligned}
\tag{C-12}
$$