

振动共振、费米共振与双原子分子

原作：广瀬千秋

中文翻译：章力

将对以下三个项目进行说明：

1. SFG 极化率的振动共振项与拉曼张量 (SFG极化率: SFG susceptibility; ラマンテンソル: Raman tensor)
2. 费米共振 (フェルミ共鳴: Fermi resonance)
3. 双原子分子的 SFG 张量: 分子坐标系与表面坐标系 (SFGテンソル: SFG tensor; 分子坐标系: molecular-fixed coordinate system; 表面坐标系: surface-fixed coordinate system)

1. SFG 极化率的振动共振项与拉曼张量

在 Y. R. Shen 的教科书中的公式 2.17 (第 17 页) 中, 假设 SFG 张量并选择最低能级 g 作为基态, 提取与频率为 ω_2 的入射光发生振动共振的项, 得到以下表达式:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = - \left(\frac{e^3}{\hbar^2} \right) \sum_n \frac{(r_\gamma)_{ng}}{\omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \sum_{n'} \left[\frac{(r_\alpha)_{gn'}(r_\beta)_{n'n}}{\omega - \omega_{n'g} - i\Gamma_{n'g}} - \frac{(r_\alpha)_{n'n}(r_\beta)_{gn'}}{\omega + \omega_{n'n} - i\Gamma_{nn'}} \right] \quad (1-1)$$

按照 Harris (*Chem. Phys. Lett.*, **141**, 350 (1987)) 的方式改写, 得到以下公式:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \sum_v \frac{(-er_\gamma)_{vg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} + i\Gamma_{vib})} \sum_s \left[\frac{(er_\alpha)_{gs}(er_\beta)_{sv}}{\omega - \omega_{sg}} - \frac{(er_\alpha)_{sv}(er_\beta)_{gs}}{\omega + \omega_{sv}} \right] (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \quad (1-2)$$

Harris 论文中的公式 (31) 在右方括号内第二项的分母中存在排版错误。此外, 整个公式是上述公式的复共轭, 且符号相反。这可能是由于 A_n 被定义为 (er_n) 而不是 $(-er_n)$, 或者在计算密度矩阵与哈密顿量的迹时乘法顺序相反。

另一方面, Placzek 的教科书 (实际上是博士论文的英文翻译版) 第 28 页的公式 (5.2) 给出了状态 v 和状态 g 之间的拉曼跃迁的散射张量分量:

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{vg} = \frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(er_\beta)_{vs}(er_\alpha)_{sg}}{\omega_{sv} - \omega} + \frac{(er_\alpha)_{vs}(er_\beta)_{sg}}{\omega_{sg} + \omega} \right] \quad (1-3)$$

因此,

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{gv} = -\frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(er_\alpha)_{sv}(er_\beta)_{vg}}{\omega - \omega_{sg}} - \frac{(er_\alpha)_{gs}(er_\beta)_{sv}}{\omega + \omega_{sv}} \right] \quad (1-4)$$

从上述公式可以看出, 拉曼张量在振动状态方面是非对角的。也就是说, 拉曼张量不是量子力学意义上的期望值。与能量或极化率不同, 拉曼张量在分子对称操作下不是不变的。

D. A. Long 的教科书 (*Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill International, 1977, p. 114) 中给出了拉曼张量的表达式:

$$(\alpha_{\alpha\beta})_{vg} = \frac{1}{\hbar} \sum_s \left[\frac{(er_\beta)_{vs}(er_\alpha)_{sg}}{\omega_{sv} + \omega} + \frac{(er_\alpha)_{vs}(er_\beta)_{sg}}{\omega_{sg} - \omega} \right] \quad (1-5)$$

根据公式 (1-2) 到 (1-5), SFG 张量可以表示为:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \sum_v \frac{(er_\gamma)_{vg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{vib})} (\alpha_{\alpha\beta})_{gv} (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \quad (1-6)$$

(由于密度矩阵项的作用, 反斯托克斯拉曼散射中符号会反转, 但阻尼项的符号不变。) 将式 (6) 用算符表示, 可得到下式:

$$\begin{aligned}
\beta_{\alpha\beta\gamma} &= \langle g | \hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma} | g \rangle \\
&= \frac{(\hat{\alpha}_{\alpha\beta})_{gv} (\hat{\mu}_{\gamma})_{vg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{\text{vib}})} \sum_v (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)}) \\
&= \frac{(\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R)_{gg}}{\hbar(\omega_2 - \omega_{vg} - i\Gamma_{\text{vib}})} \sum_v (\rho_g^{(0)} - \rho_v^{(0)})
\end{aligned} \tag{1-7}$$

其中，定义如下：

$$\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R = \hat{\alpha}_{\alpha\beta} \hat{\mu}_{\gamma} \tag{1-8}$$

在 SFG 中显示振动共振的项，是偶极算符 $\hat{\mu}_{\gamma}$ 和拉曼算符 $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ 均对振动具有非对角元素的项。因此，这两个算符可表示为：

$$\hat{\mu}_{\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_{\gamma}}{\partial q_v} \right)_0 \sum_v \hat{q}_v \equiv \sum_v \mu_{v,\gamma}^0 \hat{q}_v \tag{1-9}$$

$$\hat{\alpha}_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \alpha_{\alpha\beta}}{\partial q_v} \right)_0 \sum_v \hat{q}_v \equiv \sum_v \alpha_{v,\alpha\beta}^0 \hat{q}_v \tag{1-10}$$

此外，引入以下定义：

$$\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R \equiv \sum_{v,v'} \beta_{v,v';\alpha\beta\gamma}^0 \hat{q}_v \hat{q}_{v'} \tag{1-11}$$

(如下所述，简并振动中，一个振动模式可能对应多个振动算符。上式是考虑了这种情况的表达式。)

只有当 $\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R$ 对基态 g 具有对角元素时，即 $\hat{\mu}_{\gamma}$ 和 $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ 在相同的振动模式间具有矩阵元素时，相应的振动共振才会在 SFG 光谱中观察到。这意味着，只有在红外吸收和拉曼散射中均具有活性的振动模式才会显示振动共振。根据振动拉曼散射中已知的互斥规则 (exclusion rule)，当分子或表面具有对称中心 (反演对称) 时，SFG 光谱中不会出现振动共振。

用群论的语言表达如下：相同不可约表示的积表示中，必然包含全对称表示。只有当 $\hat{\beta}_{\alpha\beta\gamma}^R$ 属于分子点群的全对称表示时，即 $\hat{\mu}_{\gamma}$ 和 $\hat{\alpha}_{\alpha\beta}$ 的积表示包含全对称表示时，振动共振才会出现。关于对称性的讨论，请参考第五章 *张量·对称性* 中的第一部分 *SFG 张量与对称性* 以及第二部分 *基与特征标表*。

根据振动的简并度对这一问题进行分类，结果如下：

非简并振动 q_{vs}

无论振动的对称性如何，其振动算符的平方 \hat{q}_{vs}^2 都属于全对称表示。然而，在线性吸收和拉曼散射中，只有当振动偶极子和拉曼张量与振动模式属于相同的不可约表示时，才是允许的。

$$\hat{\beta}_{vs;\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vs;\alpha\beta\gamma}^0 \hat{q}_{vs}^2 \tag{1-12}$$

二重简并振动 q_{vd}

具有相同振动能量且相互正交的振动坐标记为 $q_{vd,a}$ 和 $q_{vd,b}$ 。关于坐标的二阶算符可分为全对称的 $q_{vd,a}^2 + q_{vd,b}^2$ 以及二重简并且相互正交的 ($q_{vd,a}^2 - q_{vd,b}^2, q_{vd,a}q_{vd,b}$)。因此，

$$\hat{\beta}_{vd;\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vd;\alpha\beta\gamma}^0 (\hat{q}_{vd,a}^2 + \hat{q}_{vd,b}^2) + \beta_{vd;\alpha\beta\gamma}^1 \hat{q}_{vd,a} \hat{q}_{vd,b} \tag{1-13}$$

如后文所述，右边的第二项对处于振动激发态的分子的 SFG 有贡献。

三重简并振动 q_{vt}

当相互正交的振动坐标记为 $q_{vt,1}$ 、 $q_{vt,2}$ 、 $q_{vt,3}$ 时，关于坐标的二阶算符可分为全对称的 $q_{vt,1}^2 + q_{vt,2}^2 + q_{vt,3}^2$ 、二重简并且正交的 $(q_{vt,1}^2 + q_{vt,2}^2 - 2q_{vt,3}^2, q_{vt,1}^2 - q_{vt,2}^2)$ 、以及三重简并且正交的 $(q_{vt,1}q_{vt,2}, q_{vt,1}q_{vt,3}, q_{vt,2}q_{vt,3})$ 。因此，

$$\hat{\beta}_{vt;\alpha\beta\gamma}^R = \beta_{vt;\alpha\beta\gamma}^0 (\hat{q}_{vt,1}^2 + \hat{q}_{vt,2}^2 + \hat{q}_{vt,3}^2) + \beta_{vt;\alpha\beta\gamma}^1 (\hat{q}_{vt,1}\hat{q}_{vt,2} + \hat{q}_{vt,2}\hat{q}_{vt,3} + \hat{q}_{vt,1}\hat{q}_{vt,3}) \quad (1-14)$$

根据 SFG 振动共振的选择规则，在 T 对称性下， A 、 E 、 F 振动模式是拉曼活性的；在 T_d 对称性下， A_1 、 E 、 F_2 振动模式是拉曼活性的。其中，前者只有 F 振动模式，后者只有 F_2 振动模式是 SFG 活性的。

使用无量纲的振动坐标时，振动坐标的矩阵元素由下式给出（参见 H. H. Nielsen, Rev. Mod. Phys. 23, 90(1951)）：

一重简并

$$\langle v_s | q_s | v_s - 1 \rangle = \langle v_s - 1 | q_s | v_s \rangle = \sqrt{v_s/2}$$

因此，

$$\begin{aligned} \langle v_s | q_s | v_s + 1 \rangle \langle v_s + 1 | q_s | v_s \rangle &= (v_s + 1)/2 \\ \langle v_s | q_s | v_s - 1 \rangle \langle v_s - 1 | q_s | v_s \rangle &= v_s/2 \end{aligned} \quad (1-15)$$

二重简并

H. H. Nielsen 使用圆柱坐标系，设 $q_d^\pm = (q_{da} \pm i q_{db}) = r \exp(\pm i \chi_d)$ ，并在 xy 平面内使用右旋和左旋坐标进行了公式化。振动量子数是径向量子数 v_d 和（由振动引起的）旋转量子数 l_d 。其中， $l_d = v_d, v_d - 2, \dots, 0$ 或 $1, \dots, -v_d$ ，总共有 $v_d + 1$ 个， $l_d = 0$ 对应于全对称种的基态，其余为正负对并形成二重简并种的基态。矩阵元素如下（原始论文中以 $q_{da} = r \cos \chi_d$ 、 $q_{db} = r \sin \chi_d$ 表示，并给出了 $r \exp(\pm i \chi_d)$ 的矩阵元素）：

$$\begin{aligned} \langle v_d, l_d | q_d^- | v_d - 1, l_d + 1 \rangle &= \langle v_d - 1, l_d + 1 | q_d^+ | v_d, l_d \rangle = \sqrt{(v_d - l_d)/2} \\ \langle v_d, l_d | q_d^+ | v_d - 1, l_d - 1 \rangle &= \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_d^- | v_d, l_d \rangle = \sqrt{(v_d + l_d)/2} \end{aligned} \quad (1-16)$$

由此可得以下公式：

$$\begin{aligned} \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_d^- | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_d^+ | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = \sqrt{(v_d - l_d + 2)/2} \\ \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_d^+ | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_d^- | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = \sqrt{(v_d + l_d + 2)/2} \end{aligned} \quad (1-17)$$

$$\langle v_d, l_d | q^+ q^- | v_d, l_d \rangle = \langle v_d, l_d | q^- q^+ | v_d, l_d \rangle = v_d + 1 \quad (1-18)$$

由于 $q_{da} = (q_d^+ + q_d^-)/\sqrt{2}$ 、 $q_{db} = -i(q_d^+ - q_d^-)/\sqrt{2}$ ，因此：

$$\begin{aligned} \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(v_d - l_d + 2)/2} \\ \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle &= -\langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{(v_d - l_d + 2)/2} \\ \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle &= \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = \frac{-1}{2} \sqrt{(v_d + l_d + 2)/2} \\ \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle &= -\langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{(v_d + l_d + 2)/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
& + \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
& = \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
& + \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d + 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d + 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
& = \frac{v_d + 2}{4}
\end{aligned} \tag{1-19a}$$

$$\begin{aligned}
& \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d - 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d + 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
& + \langle v_d, l_d | q_{da} | v_d - 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_{da} | v_d, l_d \rangle \\
& = \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d - 1, l_d + 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d + 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
& + \langle v_d, l_d | q_{db} | v_d - 1, l_d - 1 \rangle \langle v_d - 1, l_d - 1 | q_{db} | v_d, l_d \rangle \\
& = \frac{v_d}{4}
\end{aligned} \tag{1-19b}$$

一般来说，由 l_d 引起的能量分裂 (l -type doubling) 的宽度在数十兆赫兹 (0.01 cm^{-1}) 的量级。因此，在我们通常观测的 SFG 光谱和红外光谱的分辨率下，这种分裂无法被观测到。由于 l_d 有 $v_d + 1$ 个值，因此加上权重后：

$$\begin{aligned}
\langle v_d | q_{da} | v_d + 1 \rangle \langle v_d + 1 | q_{da} | v_d \rangle &= \langle v_d | q_{db} | v_d + 1 \rangle \langle v_d + 1 | q_{db} | v_d \rangle = \frac{(v_d + 1)(v_d + 2)}{4} \\
\langle v_d | q_{da} | v_d - 1 \rangle \langle v_d - 1 | q_{da} | v_d \rangle &= \langle v_d | q_{db} | v_d - 1 \rangle \langle v_d - 1 | q_{db} | v_d \rangle = \frac{(v_d + 1)v_d}{4}
\end{aligned} \tag{1-20}$$

权重 $v_d + 1$ 等于用 $r \exp(\pm i \chi_d)$ 表示振动波函数时 χ_d 的量子数数量。顺便提一下，与能量本征值相关的 $\langle v_d, l_d | q_{da}^2 + q_{db}^2 | v_d, l_d \rangle$ 为 $v_d + 1$ 。

三重简并

H. H. Nielsen 使用球坐标系，设 $q_{t1} = r_t \sin \theta_t \cos \chi_t$ 、 $q_{t2} = r_t \sin \theta_t \sin \chi_t$ 、 $q_{t3} = r_t \cos \theta_t$ ，并进一步将其变形为 $q_t^0 = r_t \cos \theta_t$ ，从而得到以下矩阵元素。量子数包括径向量子数 v_t 、总角动量对应的 l_t 、以及磁量子数 m_t ($l_t = v_t, v_t - 2, \dots, 1$ 或 0 、 $m_t = l_t, l_t - 1, l_t - 2, \dots, -l_t$)。

$$\begin{aligned}
& \langle v_t, l_t, m_t | q_t^0 = r_t \cos \theta_t | v_t - 1, l_t - 1, m_t \rangle = \langle v_t - 1, l_t - 1, m_t | q_t^0 | v_t, l_t, m_t \rangle \\
& = \sqrt{\frac{(v_t + l_t + 2)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t - m_t)(l_t + m_t)}{(2l_t - 1)(2l_t + 1)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, \Delta l_t = \pm 1, \Delta m_t = 0) \\
& \langle v_t, l_t, m_t | q_t^0 | v_t - 1, l_t + 1, m_t \rangle = \langle v_t - 1, l_t + 1, m_t | q_t^0 | v_t, l_t, m_t \rangle \\
& = + \sqrt{\frac{(v_t - l_t)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t - m_t + 1)(l_t + m_t + 1)}{(2l_t + 1)(2l_t + 3)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, -\Delta l_t = \pm 1, \Delta m_t = 0) \\
& \langle v_t, l_t, m_t | q_t^{+1} = r_t \sin \theta_t \exp(+i \chi_t) | v_t - 1, l_t - 1, m_t - 1 \rangle = \langle v_t - 1, l_t - 1, m_t - 1 | q_t^{-1} = r_t \sin \theta_t \exp(-i \chi_t) | v_t, l_t, m_t \rangle \\
& = + \sqrt{\frac{(v_t + l_t + 1)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t + m_t)(l_t + m_t - 1)}{(2l_t - 1)(2l_t + 1)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, \Delta l_t = \pm 1, \Delta m_t = \pm 1) \\
& \langle v_t, l_t, m_t | q_t^{+1} = r_t \sin \theta_t \exp(+i \chi_t) | v_t - 1, l_t + 1, m_t - 1 \rangle = \langle v_t - 1, l_t + 1, m_t - 1 | q_t^{-1} = r_t \sin \theta_t \exp(-i \chi_t) | v_t, l_t, m_t \rangle \\
& = + \sqrt{\frac{(v_t - l_t)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t - m_t + 1)(l_t - m_t + 2)}{(2l_t + 1)(2l_t + 3)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, -\Delta l_t = \pm 1, \Delta m_t = \pm 1) \\
& \langle v_t, l_t, m_t | q_t^{-1} = r_t \sin \theta_t \exp(-i \chi_t) | v_t - 1, l_t - 1, m_t + 1 \rangle = \langle v_t - 1, l_t - 1, m_t + 1 | q_t^{+1} = r_t \sin \theta_t \exp(+i \chi_t) | v_t, l_t, m_t \rangle \\
& = - \sqrt{\frac{(v_t + l_t + 1)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t - m_t)(l_t - m_t - 1)}{(2l_t - 1)(2l_t + 1)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, \Delta l_t = \pm 1, -\Delta m_t = \pm 1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle v_t, l_t, m_t | q_t^{-1} = r_t \sin \theta_t \exp(+i\chi_t) | v_t - 1, l_t + 1, m_t + 1 \rangle &= \langle v_t - 1, l_t + 1, m_t + 1 | q_t^{+1} = r_t \sin \theta_t \exp(-i\chi_t) | v_t, l_t, m_t \rangle \\ &= -\sqrt{\frac{(v_t - l_t)}{2}} \sqrt{\frac{(l_t + m_t + 1)(l_t + m_t + 2)}{(2l_t + 1)(2l_t + 3)}}, \quad (\Delta v_t = \pm 1, -\Delta l_t = \pm 1, -\Delta m_t = \pm 1)\end{aligned}$$

通过关系式: $q_{t1} = \frac{q_t^{+1} + q_t^{-1}}{\sqrt{2}}$, $q_{t2} = \frac{q_t^{+1} - q_t^{-1}}{\sqrt{2}}$, $q_{t3} = q_t^0$, 可以在分子固定 (abc) 坐标系中求得矩阵元素 (即设 $q_{ta} = \frac{q_t^{+1} + q_t^{-1}}{\sqrt{2}}$ 、 $q_{tb} = \frac{q_t^{+1} - q_t^{-1}}{\sqrt{2}}$ 、 $q_{tc} = q_t^0$, 但此处不再进一步展开)。

此外, 在置换反演群中, 可能会出现四重简并 (如允许内部旋转的丙酮或二甲基乙炔) 或更高简并的情况。当简并度为偶数时, 可以使用圆柱坐标系进行公式化; 当简并度为奇数时, 则可以使用球面坐标系进行公式化。

2. 关于费米共振 (フェルミ共鳴)

在分子光谱学中, 费米共振指的是多原子分子振动模式之间的相互作用。多原子分子的振动模式在采用简谐振动近似时, 可以用一组相互独立的基准振动来表示。在红外吸收光谱和拉曼散射中, 只有振动量子数变化为 1 的振动 (基频) 具有显著的强度。当振动势能具有非谐性时 (即恢复力不仅与位移的一次方成正比, 还与位移的二次方或更高次方成正比, 或者势能函数包含位移的三次方或更高次项时), 可以观测到倍频和组合频, 但其强度通常非常低。

然而, 当倍频或组合频的能量偶然接近某个基频的能量时, 倍频或组合频可能会表现出与邻近基频相当的强度。这是由于非谐性项导致状态之间的混合, 使得基频的波函数通过非谐性耦合“借用”了强度 (intensity borrowing), 从而增加了倍频或组合频的跃迁概率。

部分内容重复说明: 费米共振发生在某个振动带的倍频或组合频与另一个振动带接近, 并且两者具有相同对称性时。当这种共振发生时, 原本几乎不可见的倍频或组合频光谱会以显著的强度出现, 且峰位置会从预期位置发生偏移。共振的强度由振动模式之间的非谐性耦合强度决定。换句话说, 在简谐振动近似下本应正交的两个振动模式的波函数, 由于非谐性项的微扰而混合, 导致基频的一部分强度转移到倍频或组合频上 (这是 intensity borrowing 的一个例子)。

由于倍频的不可约表示中必然包含全对称种, 因此全对称振动更容易发生费米共振。(二重简并和三重简并带的倍频分别包含全对称 + 二重简并, 以及全对称 + 二重简并 + 三重简并)。

举一个例子, 考虑振动模式 q_s 的第一激发态 ($v_s = 1$) 与振动模式 $q_{s'}$ 的第二激发态 ($v_{s'} = 2$) 之间发生费米共振的情况。假设势能的非谐性项中存在显著的非谐性项 $k_{ss's'}q_s q_{s'}^2$, 并且振动频率之间满足 $\omega_s \approx 2\omega_{s'}$ 的关系。将简谐振动势能和动能组成的哈密顿算符记为 H_0 , 非谐性势能项引起的一阶微扰哈密顿记为 V , 并采用微扰论的方法处理。设 $v_s = 1$ 状态和 $v_{s'} = 2$ 状态的波函数分别为 ψ_1 和 ψ_2 , 未考虑微扰时的物理量、波函数等用上标 0 表示, 即:

$$H_0\psi_1^0 = E_1^0\psi_1^0, \quad H_0\psi_2^0 = E_2^0\psi_2^0, \quad V_{12} = \langle \psi_1^0 | V | \psi_2^0 \rangle \quad (2-1)$$

其中, E_1^0 和 E_2^0 是虚拟的量, 但 E_2^0 可以通过基频的振动频率估算 (因为 $v_{s'} = 1$ 状态可以视为未受微扰, 因此将基频的观测值乘以 2 作为 E_2^0)。

由于费米共振, 两个波函数混合后的实际形式为:

$$\psi_1 = a\psi_1^0 - b\psi_2^0, \quad \psi_2 = b\psi_1^0 + a\psi_2^0 \quad (2-2)$$

对 ψ_1 和 ψ_2 应用归一化正交条件, 因此 $a^2 + b^2 = 1$ 。假设 a 和 b 为实数, 则受微扰后的能量由下式给出:

$$\begin{aligned}E_1 &= \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = a^2 E_1^0 + b^2 E_2^0 - 2abV_{12} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{(E_1^0 - E_2^0)(a^2 - b^2)}{2} - 2abV_{12} \\ E_2 &= \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle = b^2 E_1^0 + a^2 E_2^0 + 2abV_{12} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} - \frac{(E_1^0 - E_2^0)(a^2 - b^2)}{2} + 2abV_{12} \\ 0 &= \langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = (E_1^0 - E_2^0)ab + (a^2 - b^2)V_{12}\end{aligned} \quad (2-3)$$

(请自行证明)

通过消去 a 和 b , 可以得到下式:

$$E_1, E_2 = \frac{1}{2} \left\{ (E_1^0 + E_2^0) \pm \sqrt{(E_1^0 - E_2^0)^2 + 4V_{12}^2} \right\} \quad (2-4)$$

接下来考虑光谱强度。根据式 (1-6) ~ (1-8)，当存在费米共振时，SFG 感受率的振动共振项中，构成因子拉曼张量和振动偶极子的矩阵元素都会发生变化。设 SFG 观测的振动能级（上能级）为 v_{gu} ，分子所处的能级（初始状态）为 v_{gl} ，并假设费米共振存在于 v_{gu} 能级。（思考拉曼张量中作为虚拟能级引入的电子激发态的振动能级发生费米共振时会发生什么也很有趣。）此外，假设振动无简并，初始状态为振动基态（ $v_{gl} = 0$ ）。设初始状态的波函数为 ψ_{init} ，费米共振混合的两个振动激发态为 ψ_1 和 ψ_2 ，则振动矩 $\mu_{\text{vib}} = \frac{\partial \mu_{\text{vib}}}{\partial q_{\text{vib}}} \times q_{\text{vib}}$ 的矩阵元素满足以下关系：

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \mu_{\text{vib}} | \psi_{\text{init}} \rangle &= a \langle \psi_1^0 | \frac{\partial \mu_{\text{vib}}}{\partial q_{\text{vib}}} \times q_{\text{vib}} | \psi_{\text{init}} \rangle = a \mu_{\text{vib}} \\ \langle \psi_2 | \mu_{\text{vib}} | \psi_{\text{init}} \rangle &= b \langle \psi_1^0 | \frac{\partial \mu_{\text{vib}}}{\partial q_{\text{vib}}} \times q_{\text{vib}} | \psi_{\text{init}} \rangle = b \mu_{\text{vib}} \end{aligned} \quad (2-5)$$

假设原本具有 SFG 强度的状态为 ψ_1^0 。

红外光谱的强度与振动矩的平方成正比。因此，在假设不存在费米共振的情况下，对应于 ψ_1^0 状态跃迁的红外光谱强度与 $|\mu_{\text{vib}}|^2$ 成正比。当存在费米共振时，原本的谱带会发生偏移，其强度与 $|a \mu_{\text{vib}}|^2$ 成正比，而由费米共振产生的新谱带强度则与 $|b \mu_{\text{vib}}|^2$ 成正比。由于 $a^2 + b^2 = 1$ ，因此无微扰时预期的强度会分配到两个谱带上（需要注意的是，通常 $|a| \geq |b|$ ，且仅当无微扰状态的能量差为零时， $|a| = |b|$ 才成立）。

拉曼张量的矩阵元素可以表示为：

$$\alpha_{\text{vib}} \equiv \langle g, \psi_{\text{init}} | \frac{\partial \alpha}{\partial q_{\text{vib}}} \times q_{\text{vib}} | g, \psi_1^0 \rangle \propto \sum_e \langle g, \psi_{\text{init}} | \mu | e, \psi' \rangle \langle e, \psi' | \mu | g, \psi_1^0 \rangle$$

（下标 g 和 e 分别表示电子基态和电子激发态， ψ' 是电子激发态的振动波函数。更严格且准确的表达式——特别是关于电子激发态性质对张量的影响——请参考 Placzek 的博士论文以及 A. C. Albrecht, JCP 33, 156, 169 (1960), 34, 1476(1961)。）

与式 (2-5) 对应的拉曼张量表达式如下：

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\text{init}} | \alpha | \psi_1 \rangle &= a \langle \psi_{\text{init}} | \alpha | \psi_1^0 \rangle = a \alpha_{\text{vib}} \\ \langle \psi_{\text{init}} | \alpha | \psi_2 \rangle &= b \langle \psi_{\text{init}} | \alpha | \psi_1^0 \rangle = b \alpha_{\text{vib}} \end{aligned} \quad (2-6)$$

拉曼谱带的相对强度与拉曼张量的平方成正比。因此，从式 (2-5) 和 (2-6) 的比较中可以明显看出，红外强度的分析同样适用于拉曼强度。即，在假设不存在费米共振的情况下，对应于 ψ_1^0 状态跃迁的拉曼谱带强度与 $|\alpha_{\text{vib}}|^2$ 成正比。当存在费米共振时，原本的谱带会发生偏移，其强度与 $|a \alpha_{\text{vib}}|^2$ 成正比，而由费米共振产生的新谱带强度则与 $|b \alpha_{\text{vib}}|^2$ 成正比。由于 $a^2 + b^2 = 1$ ，因此无微扰时预期的强度会分配到两个谱带上。

根据式 (1-8) ~ (1-10) 和式 (2-5)、(2-6)，当状态 1 和状态 2 发生费米共振时，振动共振的 SFG 张量 $\chi_{\text{SFG}}^{(1)}$ 和 $\chi_{\text{SFG}}^{(2)}$ 可以用无共振时的张量 χ_{SFG} 表示为：

$$\begin{aligned} \chi_{\text{SFG}}^{(1)} &= a^2 \chi_{\text{SFG}} \\ \chi_{\text{SFG}}^{(2)} &= b^2 \chi_{\text{SFG}} \end{aligned} \quad (2-7)$$

需要注意的是，在红外光谱和拉曼光谱中，跃迁概率的系数是上述的 a 和 b ，而在 SFG 感受率中，系数变为 a^2 和 b^2 。此外， $\chi_{\text{SFG}}^{(1)} + \chi_{\text{SFG}}^{(2)} = \chi_{\text{SFG}}$ ，即振动带原本的强度被分配到两个谱带的感受率张量中（SFG 光谱的强度与感受率的平方成正比）。

作为具体例子，我们考虑吸附甲氧基等振动光谱归属中经常遇到的问题，即甲基的 CH 伸缩振动与 HCH 弯曲振动的高次谐波（倍频和组合频）之间的费米共振。假设三个等价氢原子为 H_1 、 H_2 、 H_3 ，C-H₁、C-H₂、C-H₃ 的键长变化（伸缩）记为 r_1 、 r_2 、 r_3 ，H₂C-H₃、H₃C-H₁、H₁-C-H₂ 的键角变化记为 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 。在 CH 伸缩振动与 HCH 弯曲振动之间产生费米共振的非谐性常数可能有以下四种：

$$k_{r_1 \phi_1 \phi_1} = k_{r_2 \phi_2 \phi_2} = k_{r_3 \phi_3 \phi_3},$$

$$k_{r_1\phi_2\phi_3} = k_{r_2\phi_1\phi_3} = k_{r_3\phi_1\phi_2},$$

$$k_{r_1\phi_2\phi_2} = k_{r_1\phi_3\phi_3} = k_{r_2\phi_1\phi_1} = k_{r_2\phi_3\phi_3} = k_{r_3\phi_1\phi_1} = k_{r_3\phi_2\phi_2},$$

$$k_{r_1\phi_1\phi_2} = k_{r_1\phi_1\phi_3} = k_{r_2\phi_2\phi_1} = k_{r_2\phi_2\phi_3} = k_{r_3\phi_3\phi_1} = k_{r_3\phi_3\phi_2}.$$

对称化的内坐标可以分为全对称坐标 R_1 、 Φ_1 和简并坐标 (R_a, R_b) 、 (Φ_a, Φ_b) ：

$$R_1 = \frac{r_1 + r_2 + r_3}{\sqrt{3}}, \quad R_a = \frac{2r_1 - r_2 - r_3}{\sqrt{6}}, \quad R_b = \frac{r_2 - r_3}{\sqrt{2}},$$

$$\Phi_1 = \frac{\phi_1 + \phi_2 + \phi_3}{\sqrt{3}}, \quad \Phi_a = \frac{2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3}{\sqrt{6}}, \quad \Phi_b = \frac{\phi_2 - \phi_3}{\sqrt{2}}.$$

由于考虑的是弯曲振动的倍频，因此将弯曲坐标的平方分解为不可约表示，并加上与 R_1 耦合的属于全对称表示的条件，以及与 (R_a, R_b) 耦合的属于简并表示的条件，可以得到以下结论：

1. 全对称 CH 伸缩振动与费米共振的是全对称 HCH 弯曲振动的倍频。简并 HCH 弯曲振动的倍频中属于全对称表示的 $\Phi_a^2 + \Phi_b^2$ 模式。此时，非谐性势能项分别为 $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} + 2k_{r_1\phi_2\phi_2} + 2k_{r_1\phi_1\phi_2}$ 和 $2\left(k_{r_1\phi_1\phi_1} - \frac{k_{r_1\phi_2\phi_3}}{2} + 2k_{r_1\phi_2\phi_2} - k_{r_1\phi_1\phi_2}\right)$ 。
2. 简并 CH 伸缩振动与费米共振的是全对称 HCH 弯曲振动与简并 HCH 弯曲振动的组合频。简并 HCH 弯曲振动的倍频中属于简并表示的 $(\Phi_a^2 - \Phi_b^2, 2\Phi_a\Phi_b)$ 。

此时，非谐性势能项分别为 $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} - 2k_{r_1\phi_2\phi_2} + k_{r_1\phi_1\phi_2}$ 和 $k_{r_1\phi_1\phi_1} + k_{r_1\phi_2\phi_3} - k_{r_1\phi_2\phi_2} - k_{r_1\phi_1\phi_2}$ 。

势能对坐标的微分表示系统所受的力。对伸缩坐标的偏微分表示由于键长变化而作用于 CH 基的力。研究伸缩坐标与弯曲坐标的交叉项以及非谐性势能项是一个有趣的练习课题。

3. 双原子分子的 SFG 张量：分子坐标系与表面坐标系

SFG 光谱的测量是通过实验台上固定的样品表面定义的偏振光进行的。另一方面，分子 SFG 张量中非零的分量及其相互关系是在分子固定的中整理的。对于分子来说，由于吸附或取向方式的不同，感受到的光电场方向也不同（因为是从分子坐标系观察），因此产生的 SFG 光谱特征也不同（因为是在实验室坐标系中观测）。本文以最简单的双原子分子为例，解释这一问题。

双原子分子具有绕键轴的轴对称性。从键的性质（ σ 键）来看，甲酸酯的 CH 基和金刚石表面的 CH 基也可以近似视为具有轴对称性。然而，以下讨论的处理方法对多原子分子成立的前提是，振动频率（振动模式的能量本征值）必须比其他振动模式的频率大得多（即高频隔离条件，这可以减小与其他模式的混合）。如果这一条件不满足，振动带的性质（包括振动矩的方向和大小）将不再是 CH 键所特有的。例如，被归属为“CC 伸缩振动”、“CO 伸缩振动”、“CN 伸缩振动”甚至“CD 伸缩振动”的谱带需要特别注意。

假设键轴为 c 轴，垂直于它的方向为 a 轴和 b 轴。分子具有 $C_{\infty v}$ 对称性，因此 SFG 张量中非零的分量有 7 个，它们之间的关系为：

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc}, \quad \beta_{aca} = \beta_{bcb}, \quad \beta_{caa} = \beta_{cbb}, \quad \beta_{ccc}$$

下标从左到右依次表示 SFG 光、可见光和红外光的电场分量。红外光与分子的相互作用与振动偶极子向量和红外光电场向量的点积成正比，而在双原子分子中，振动沿分子轴方向，因此下标的右端只能是 c 。即，只有以下三个分量非零：

$$\beta_{aac} = \beta_{bbc}, \quad \beta_{ccc} \quad (3-1)$$

其中 $\beta_{aac} = \beta_{bbc}$ 是由入射可见光电场的垂直于键的分量与入射红外光电场的平行于键的分量组合诱导的 SFG 极化系数，这种极化的方向垂直于分子轴。 β_{ccc} 是由可见光电场和红外光电场的平行于键的分量组合诱导的极化系数，这种极化的方向平行于分子轴。

在测量时，调整的参数（偏振方向、光路设置）是参照实验室或样品表面固定的坐标系进行的。因此，以下我们将讨论表面固定系中的 SFG 极化如何与上述张量分量相关联。虽然使用“转换矩阵”可以大大简化讨论，但为了便于理解，这里将进行稍显冗长的解释。

首先，定义表面固定坐标系如下：

1. **X 轴**：以入射光的传播方向为正方向，取其在表面上的投影为 X 轴。
2. **Z 轴**：垂直于表面，并以入射光进入的一侧为正方向（对于金属表面，指向空气侧）。
3. **Y 轴**：根据右手系规则自动确定。

如果入射光不在同一平面内，X 轴可以通过其中一束入射光定义，或者根据 SFG 光定义。

入射光和反射光形成的平面（入射面）与光电场向量形成的平面（偏振面）垂直时称为 **s 偏振**，平时称为 **p 偏振**。在 (XYZ) 系中，s 偏振的电场向量只有 Y 分量，而 p 偏振的电场向量具有 X 分量和 Z 分量。

设入射光的传播方向与 Z 轴之间的夹角为 **入射角** α （以 Y 轴为旋转轴，顺时针旋转为正方向，将光的传播方向与 Z 轴重合所需的角度）。此时，p 偏振的电场向量的 X 分量和 Z 分量分别为 $E \cos \alpha$ 和 $E \sin \alpha$ ，其中 $0 < \alpha < \pi/2$ 。

双原子分子是直线分子，因此除了 a 轴和 b 轴垂直于键轴（ c 轴）且相互正交外，没有其他限制条件。因此，分子固定坐标系 (a, b, c) 与表面固定坐标系 (X, Y, Z) 之间的关系（即分子的取向）可以通过两个欧拉角 θ 和 χ 定义。具体步骤如下：

1. **绕 Z 轴旋转角度** χ ：将 X 轴与键轴在表面上的投影重合。
2. **绕旋转后的 Y 轴旋转角度** θ ：将 Z 轴与键轴重合。

在旋转过程中，以 Z 轴和 Y 轴的负方向为正方向观察时，顺时针旋转为正方向。

定义：

- θ ：键轴（ c 轴）与 Z 轴的夹角。
- χ ：键轴在表面上的投影与 X 轴的夹角。

当表面固定系中具有分量 (E_X, E_Y, E_Z) 的入射光电场在分子固定坐标系中表示为 (E_a, E_b, E_c) 时，其坐标分量如下：

$$\begin{pmatrix} E_a \\ E_b \\ E_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \chi \cos \theta & \sin \chi \cos \theta & -\sin \theta \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ \cos \chi \sin \theta & \sin \chi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix} \quad (3-2)$$

因此，当 ω_1 光为振幅 $E_{1,s}$ 的 s 偏振光， ω_2 光为振幅 $E_{2,p}$ 的 p 偏振光时（即 (sp) 偏振条件下），分子感受到的电场如下：

$$E_{1,a} = E_{1Y} \sin \chi \cos \theta, \quad E_{1,b} = E_{1Y} \cos \chi, \quad E_{1,c} = E_{1Y} \sin \chi \sin \theta,$$

$$E_{1X} = 0, \quad E_{1Y} = E_{1,s}, \quad E_{1Z} = 0, \quad (3-3)$$

$$E_{2,a} = E_{2X} \cos \chi \cos \theta - E_{2Z} \sin \theta, \quad E_{2,b} = E_{2X} \sin \chi, \quad E_{2,c} = E_{2X} \cos \chi \sin \theta + E_{2Z} \cos \theta,$$

$$E_{2X} = E_{2,p} \cos \alpha, \quad E_{2Y} = 0, \quad E_{2Z} = E_{2,p} \sin \alpha. \quad (3-4)$$

分子中诱导的 SFG 极化由下式给出，将上述结果代入后，可以将入射光的电场与极化强度联系起来：

$$p_a = \beta_{aac} E_{1,a} E_{2,c}, \quad p_b = \beta_{bbc} E_{1,b} E_{2,c}, \quad p_c = \beta_{ccc} E_{1,c} E_{2,c} \quad (3-5)$$

分子中诱导的极化在分子固定系中更容易理解，但从测量量的角度来看，需要在表面固定系中进行分析。逆变换由下式给出：

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} p_X \\ p_Y \\ p_Z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_a \\ p_b \\ p_c \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \cos \chi \cos \theta & -\sin \chi \cos \theta & \cos \chi \sin \theta \\ \sin \chi \cos \theta & \cos \chi \sin \theta & \sin \chi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_a \\ p_b \\ p_c \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3-6}$$

接下来，以下关系式被广泛使用：

$$p_X = \sum_{A,B} \beta_{XAB} E_{1,A} E_{2,B}, \tag{3-7a}$$

$$p_Y = \sum_{A,B} \beta_{YAB} E_{1,A} E_{2,B}, \tag{3-7b}$$

$$p_Z = \sum_{A,B} \beta_{ZAB} E_{1,A} E_{2,B}, \quad A, B = X, Y, Z. \tag{3-7c}$$

对于 p_Y 和 p_Z ，也有类似的表达式。通过使用式 (3-3) ~ (3-7)，可以轻松推导出 β_{ABC} ($A, B, C = X, Y, Z$) 与 β_{aac} 、 β_{bbc} 、 β_{ccc} 之间的关系。以下是可见光和红外光的偏振方向组合的结果（通常使用括号表示法，从左到右依次表示 SFG 光、可见光和红外光的偏振方向；如果仅表示可见光和红外光的偏振组合，则用括号将可见光和红外光的偏振方向分别放在左右两侧）。

[ppp] 组合

$$\begin{aligned}
\beta_{XXX} &= -\frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (3 \cos \chi + \cos 3\chi) - \beta_{aac} \sin \theta \cos \chi, \\
\beta_{ZXX} &= \beta_{XZX} = \frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 + \cos 2\chi), \\
\beta_{ZZX} &= -(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin \theta - \sin^3 \theta) \cos \chi - \beta_{aac} \sin \theta \cos \chi, \\
\beta_{XXZ} &= \frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 + \cos 2\chi) + \beta_{aac} \cos \theta, \\
\beta_{ZXZ} &= \beta_{XZZ} = -(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin \theta - \sin^3 \theta) \cos \chi, \\
\beta_{ZZZ} &= (\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \cos^3 \theta + \beta_{aac} \cos \theta.
\end{aligned}$$

[spp] 组合

$$\begin{aligned}
\beta_{YXX} &= \frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\sin \chi + \sin 3\chi), \\
\beta_{YZX} &= \beta_{YXZ} = -\frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta) \sin 2\chi, \\
\beta_{YZZ} &= (\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin \theta - \sin^3 \theta) \sin \chi.
\end{aligned}$$

[ssp] 组合

$$\begin{aligned}
\beta_{YYX} &= -\frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\cos \chi - \cos 3\chi) - \beta_{aac} \sin \theta \cos \chi, \\
\beta_{YYZ} &= \frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 - \cos 2\chi) + \beta_{aac} \cos \theta.
\end{aligned}$$

[psp] 组合

$$\beta_{XYX} = \frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\sin \chi + \sin 3\chi),$$

$$\beta_{XYZ} = \beta_{ZYX} = -\frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta) \sin 2\chi,$$

$$\beta_{YZY} = (\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin \theta - \sin^3 \theta) \sin \chi.$$

[sps] 组合

$$\beta_{YXY} = -\frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\cos \chi - \cos 3\chi),$$

$$\beta_{YZY} = \frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 - \cos 2\chi).$$

[pps] 组合

$$\beta_{XXY} = \frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\sin \chi + \sin 3\chi) + \beta_{aac} \sin \theta \sin \chi,$$

$$\beta_{XZY} = \beta_{ZXY} = -\frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta) \sin 2\chi,$$

$$\beta_{ZZY} = (\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\sin \theta - \sin^3 \theta) \sin \chi + \beta_{aac} \sin \theta \sin \chi.$$

[pss] 组合

$$\beta_{XYY} = -\frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (\cos \chi - \cos 3\chi),$$

$$\beta_{ZYY} = \frac{1}{2}(\beta_{ccc} - \beta_{aac})(\cos \theta - \cos^3 \theta)(1 - \cos 2\chi).$$

[sss] 组合

$$\beta_{YYY} = \frac{1}{4}(\beta_{ccc} - \beta_{aac}) \sin^3 \theta (3 \sin \chi - \sin 3\chi) + \beta_{aac} \sin \theta \sin \chi.$$

在上述公式中，包含 χ 的三角函数用 2 倍角和 3 倍角表示，以便更清晰地观察样品表面旋转的行为。需要注意的是，包含 θ 的三角函数以幂次形式表示。

当分子在面内的取向分布（分子轴投影与 X 轴之间的角度）是随机的或具有 C_3 及以上旋转对称性时，包含欧拉角 χ 的项将为零。此时，SFG 感受率张量中非零的分量仅为：

$$\beta_{ZXX} = \beta_{XZX}, \quad \beta_{XXZ}, \quad \beta_{YYZ}, \quad \beta_{YZY}, \quad \beta_{ZYY}.$$

因此，可见光和红外光的偏振组合为 pp 和 ss 时，产生的 SFG 光为 p 偏振；而偏振组合为 sp 和 ps 时，产生的 SFG 光为 s 偏振。

当表面取向呈八字形分布时， $+\chi$ 和 $-\chi$ 的分子数量相等，因此包含 $\sin \chi$ 、 $\sin 2\chi$ 、 $\sin 3\chi$ 的项将为零。