红外-可见光和频振动光谱（SFG）入门

原作：广濑千秋
补充与修改：狩野 觉
中文翻译：章力

1. 引言

首先简要回顾静电学基本原理。点电荷周围会产生电场，这是因为当在距离点电荷 q_1 为 r 的位置放置另一电荷 q_2 时，q_2 会受到大小为 $\frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon r^2}$ 的作用力（库仑定律）。这表明 q_1 在 q_2 所在位置产生的电场为 $E=\frac{q_1e_{12}}{4\pi\epsilon r_{12}^2}$，其中 e_{12} 是从 q_1 指向 q_2 的单位矢量，r_{12} 为两电荷间的距离。

电偶极矩 p 在距离 r 处产生的电场为：$E=\frac{3(p\cdot e)e-p}{4\pi\epsilon r^3}$。置于电场中的电偶极矩会受到力 $F=(p\cdot\nabla)E$ 和扭矩 $N=r\times F=p\times E$ 的作用。

当电荷或电偶极矩的大小随时间振荡时，其产生的电场也会随之振荡。这种振荡电场即电磁波，而光即为电磁波的一种。电偶极矩与电场的关系式可由麦克斯韦方程组导出。

当分子置于电场中时，会发生极化。对于由分子集合体构成的宏观物质，其宏观极化强度为各分子极化矢量的总和。当极化发生或其大小振荡时，会生成电磁波。

光照射到分子上时，会在特定频率下发生光吸收。从电磁学的角度来看，当分子的固有跃迁频率与光的频率一致时，诱导的极化会共振增强。这种激发导致分子内部能量增加，从而消耗光的能量。当分子已处于激发态时，其返回基态时会将多余的内能转化为光能，产生受激发射。（如果处于跃迁上能级的分子数多于下能级的分子数，则分子向光转移的能量将超过分子吸收的能量，从而导致激光振荡或光放大。）

如前所述，置于电场中的分子会发生极化。在电场强度较弱时，分子中诱导的电偶极矩与电场强度成正比。反之，每个分子的电偶极矩也会在其周围产生电场。因此，分子实际感受到的电场不仅包括外部施加的电场，还包括周围分子电偶极矩传递的电场。这一问题的一个典型处理方法是引入“局部场”概念，用于描述固体或液体中分子实际感受到的电场。此外，在解释吸附分子吸收光谱中峰值位置和强度随覆盖率（或在溶液中随浓度）变化的现象时，使用偶极子-偶极子相互作用理论来修正周围分子极化的大小和相位随光频率变化的影响。这种效应导致分子感受到的电场大小和相位与外部光场略有不同。由于极化产生的电场效应类似于分子间的“抛接球”过程，偶极子-偶极子相互作用的表达式通常是一个相当复杂的无限级数。

2. SFG 极化与和频发生

电场 E 与其诱导的电偶极矩（极化）P 之间的关系可通过极化率张量 α,β,γ 表示为以下公式 (1)。在通常的光照射下，仅会诱导与电场成正比的线性极化（以 α 为系数的项）。然而，当入射光为激光等强光时，以高阶极化率张量 β,γ 为系数的非线性极化也变得不可忽略。

$$P=\alpha:E+\beta:EE+\gamma:EEE+\dots \tag{1}$$

以下总结公式 (1) 的含义。左边是矢量，因此具有 x,y,z 分量，记为 p_i。右边第一项是对二维张量 α 的分量 α_{ij}（下标 $i,j=x,y,z$，且 i 始终位于左端）与电场矢量 E 的 j 分量 E_j 的乘积求和（即 $\sum_j\alpha_{ij}E_j$）。第二项是对具有三个下标的 β 张量分量 β_{ijk}（下标始终以 i 开头）与电场矢量分量的两两乘积 E_jE_k 求和（即 $\sum_{jk}\beta_{ijk}E_jE_k$）。第三项及以后的项依此类推。

从量子力学计算中可知，当光的频率与分子的振动跃迁或电子跃迁频率一致时，极化率张量的值会共振性地增大。此外，实际测量的样品是由大量分子组成的宏观介质，因此需要定义介质的宏观极化率，并将电场与宏观极化 P 的关系表示为公式 (2)：

$$P=\chi^{(1)}:E+\chi^{(2)}:EE+\chi^{(3)}:EEE+\dots \tag{2}$$

实际上，每个分子都会发生极化并具有偶极矩 p，样品的宏观极化 P 可以看作是分子极化 p 的矢量和。在实际应用中，通过对 p 进行集合平均或取向平均，并乘以分子数 N，可以得到公式 (3)：

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

这种极化是沿着光的传播路径产生的，因此由极化产生的光会沿着入射光的传播方向（光路）叠加。特别是当极化由激光等空间和时间上相位一致（相干）的光诱导时，产生的光会具有高度的方向性。

频率为 ω 的光的电场可以表示为：

$$E(\omega;r,t)=E_0(\omega)\left\{\exp[i(\omega t-k\cdot r)]+\text{c.c.}\right\}=2E_0(\omega)\cos(\omega t-k\cdot r) \tag{4}$$

（其中，c.c. 表示前一项的复共轭）。

当样品被频率不同的两束光照射时，电场可以表示为：

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

将公式 (5) 代入公式 (1) 和 (2) 的右边第二项后，可以清楚地看到，除了零频率、$2\omega_1$ 和 $2\omega_2$ 的成分外，还包含频率为 $\omega_1 + \omega_2$ 和 $\omega_1 - \omega_2$ 的成分。基于频率为 $\omega_1 + \omega_2$ 和 $\omega_1 - \omega_2$ 的极化产生光的现象，分别称为和频发生（SFG）和差频发生（DFG）。当使用红外光和可见光的组合作为照射光时，称为红外-可见光和频发生与差频发生。通过观察分子振动跃迁与红外光频率一致时 SFG 光的共振强度增强，可以对表面物种进行振动光谱测量，这种测量方法称为红外-可见光和频振动光谱（SFG 光谱）。

3. 分子的 SFG 极化与振动共振

在封闭的（物理）系统中，总能量保持不变，而能量在系统的组成部分之间交换。在由光和分子组成的系统中，当光的能量增加/减少时，分子的能量（包括动能）会减少/增加。对于固体，可以将其视为一个巨大的分子，因此固体的总能量也遵循能量守恒定律。组成部分之间的能量交换根据相互作用（耦合）的形式和强度进行。

当光诱导分子极化时，第一近似下，分子电偶极矩与光电场之间的力是能量交换的原因（分子内部电荷分布不均匀时会形成电偶极子，这种分子电偶极子在电场中获得能量的效应被称为斯塔克效应，以发现者的名字命名）。相互作用的哈密顿量（从力的量纲转换为能量的量纲）可以表示为：

$$H'(t) = -\mu \cdot E(t) \tag{6}$$

我们通常熟悉的薛定谔方程 $H\psi(r) = E\psi(r)$ 是一个仅以空间坐标为变量的微分方程。然而，从公式 (6) 可以看出，涉及光的相互作用还包含时间变量，因此必须使用以下包含时间的薛定谔方程：

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

通常，公式 (6) 表示的项相对于系统的总哈密顿量（定义为无光状态下的哈密顿量）非常小，因此可以通过微扰论计算无光相互作用时的哈密顿量 H_0 的解的偏差。设 H_0 的本征函数为 $\Psi_n(r, t)$，本征值为 E_n，由于 H_0 不包含时间变量，因此有：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(r, t) = H_0 \Psi_n(r, t) = E_n \Psi_n(r, t)$$

从而得到以下关系式：

$$\Psi_n(r, t) = \psi_n(r) e^{-iE_n t/\hbar} \tag{8}$$

$$H_0 \psi_n(r) = E_n \psi_n(r)$$

实验中观测到的并不是真空中孤立的分子，而是与周围环境相互作用的分子集合。穿过分子集合并向外传播的光是每个分子极化发出的电磁波的矢量和，以及没有分子时直接传播的入射电磁波的矢量和。光与样品的相互作用可以通过宏观（介质整体）的极化率来描述，但为了弥补薛定谔方程的不足，密度矩阵法被广泛使用。薛定谔方程的缺点在于无法在方程中描述系统的弛豫现象。理解密度矩阵法的基本思想可以参考霜田光一的《激光物理入门》（或 K. Shimoda, "Introduction to Laser Physics", Springer）的第 7 章。本文中，我们将引用 Y. R. Shen 的《非线性光学原理》（第 2 章）中关于密度矩阵法在非线性光学现象中的应用结果。此外，CARS、CSRS 等四波混频的表达式中，我们采用了广濑推导的结果（还有其他相关论文）。（课堂上熟悉的量子力学微扰论是针对孤立分子的。为了展示使用常规微扰法也能得到合理的结果，相关计算见附录A。）

相互作用哈密顿量表示为 $H' = er \cdot E$，宏观极化矢量表示为 $P = -Ner$（其中 r 是矢量算符，表示分子中粒子——原子和电子——的位置坐标。分子电荷分布的不均匀性在最粗略的近似下由电偶极子表示。此外，e 以电子电荷为基准，因此具有负值）。

将坐标系设为实验室固定的直角坐标系，下标 i, j, k, l 表示坐标轴。孤立分子的能量本征态（电子态和振动态一起考虑。对于气体分子，通常可以明确定义转动态，因此转动态也包括在内）用下标 g, n, n', n'' 表示，其中状态 g 是无光微扰时分子所处的状态。密度矩阵的矩阵元计算见附录 B。基于此结果计算出的极化，假设分子仅占据能级 g，则如下所示：

（线性极化）

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

（二阶非线性极化：三波混频）

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

（当 $\omega_1=\omega_2$ 时，为倍频过程（SHG）；当 $\omega_1\neq\omega_2$ 时，为和频过程（SFG）。）

（差频过程（DFG））

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

（当 $\omega_1=\omega_2$ 时，为直流电场的生成，即整流效应；当 $\omega_1\neq\omega_2$ 时，为差频过程（DFG））

上述公式表示的是基于 ω_1 光电场在 j 轴上的投影 E_j 和 ω_2 光电场在 k 轴上的投影 E_k 所产生的极化在 i 轴上的投影 P_i 的系数。因此，为了求得总极化，必须对 $i=x,y,z$ 分别考虑 $(j,k)=(x,x),(x,y),...$ 等 9 种组合（当入射光只有一束时为 6 种组合）。此外，$\rho_g^{(0)}$ 表示无光微扰时处于状态 g 的分子比例（即分子处于状态 g 的概率）。

在公式 (10) 和 (11) 的右边第一行中，方括号前的项表示 ω_2 光引起的从状态 g 到状态 n 的吸收跃迁的概率振幅，而方括号内的项则与通过电子激发态 n' 的 $(\omega_1+\omega_2)$ 光引起的从状态 g 到状态 n 的拉曼散射张量具有相同的形式（通过适当的系数调整，两者可以一致）。由此可以导出和频过程（SFG）与差频过程（DFG）中振动共振的选择规则："只有在线性吸收和拉曼散射中均具有活性的振动模式才能产生 SFG 和 DFG 的振动共振。" 第二行表示 ω_2 光引起的从状态 g 到较低能量状态 n' 的吸收跃迁的概率振幅，以及通过状态 n 的振动拉曼散射（反斯托克斯拉曼散射）的散射张量具有相同的形式（通过适当的系数调整，两者可以一致）。第三行和第四行则是第一行和第二行中 ω_1 光和 ω_2 光互换的结果，表示 ω_1 光的线性吸收相关的项。

当 ω_2 光为红外光，ω_1 光为可见光时，公式 (10) 和 (11) 右边第一行和第二行分别与吸收型（向上）振动跃迁和受激发射型（向下）振动跃迁产生共振。此外，方括号内的项在生成光与电子跃迁共振时会显著增强，因此当存在电子共振时，和频光和差频光整体上会被增强。另一方面，第三行和第四行与可见光的共振相关，但在红外-可见光和频光谱中，这些项主要贡献于所谓的背景光。当生成光（$\omega_1+\omega_2$ 光或 $\omega_1-\omega_2$ 光）与电子跃迁共振时，背景光信号也会增强。可见光频率 ω_1 与生成光频率 $\omega_1+\omega_2$ 之间的差值为红外光频率 ω_2，但由于电子跃迁具有振动结构且在凝聚相中谱线通常较宽，因此在存在电子共振时，振动共振增强的同时通常也会产生背景光。需要注意的是，在固体中，核四极跃迁也可能导致和频发生与差频发生，因此不能仅凭背景光的存在就立即断定存在电子共振。

（三阶极化 - 1：双波长光引起的四波混合）

$$
\begin{aligned}
\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega = 2\omega_1 + \omega_2) &= \frac{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''}\Bigg\{\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_2 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \\
&\quad\times\Bigg[\frac{(r_j)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_k)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_k)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_j)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_j)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_2+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\quad\times\Bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\quad\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_j)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_j)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_l)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_l)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{gn''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\quad\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_k)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_k)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_l)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} - \frac{(r_l)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{gn''}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_j)_{gn''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\quad\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} - \frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\qquad+\frac{(r_k)_{n''n'}}{}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_l)_{ng}}{} - \frac{(r_l)_{n'n}(r_i)_{ng}}{}\bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\quad 2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g} \Big\lfloor 2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'} \qquad 2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng} \Big\rfloor \\
&\quad +\frac{(r_k)_{ng}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\Bigg] \\
&\quad +\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right] \\
&\quad +\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right] \\
&\quad +\frac{(r_j)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_l)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1+\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right] \\
&\quad +\frac{(r_j)_{ng}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\Bigg]\Bigg\} \qquad (12)
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
&\quad \overline{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}} \Big[\overline{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} \quad \overline{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \Big] \\
&\quad +\frac{(r_k)_{ng}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\Bigg] \\
&\quad +\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\left[\frac{(r_l)_{n''n'}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right]\right. \\
&\quad +\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right] \\
&\quad +\frac{(r_j)_{n''n'}}{2\omega_1+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_l)_{ng}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n'n}(r_i)_{ng}}{2\omega_1-\omega_2+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right] \\
&\quad \left.+\frac{(r_j)_{ng}}{2\omega_1-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\right]\Bigg\} \qquad (13)
\end{aligned}
$$

532 nm 光 + 红外光产生的 SFG 与 2 × 1064 nm 光 + 红外光产生的四波混合（4 wave mixing, 4WM）光出现在同一波长时，可以使用公式 (12)。此外，从上述公式可以看出，振动共振增强的电子共振项不仅与生成光有关，还可能涉及中间过程的和频能量（或差频能量）以及二倍频能量的共振。特别需要注意的是，和频能量共振发生在生成光能量的一半处，因此当共振的激发能级较低时，这种共振现象会更加显著。类似的现象也适用于可见光引起的电子共振。

（三阶极化 - 2：三波长光引起的四波混合）

$$
\begin{aligned}
\chi^{(3)}_{ijkl}(\omega_0=\omega_1+\omega_2+\omega_3) &= \frac{P_i^{(3)}(\omega_0=\omega_1+\omega_2+\omega_3)}{E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3)} \\
&= -\frac{Ne^4}{\hbar^3}\sum_{g,n,n',n''}\Bigg\{\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_3-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_j)_{n'n}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{n'n}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{gn''}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\quad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_3+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{n''n'}}{\omega_2+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_2-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n'n}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_j)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_j)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{n'n}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_l)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_l)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_2+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}}{\omega_2+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_j)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_j)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_2+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_j)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_j)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{n'n}(r_l)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg]\Bigg] \\
&\quad+\frac{(r_j)_{ng}}{\omega_1-\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}} \\
&\times\Bigg[\frac{(r_l)_{n'n}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_k)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}}-\frac{(r_k)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_l)_{gn''}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\bigg[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\bigg] \\
&\quad+\frac{(r_k)_{n'n}}{}\bigg[\frac{(r_i)_{gn''}(r_l)_{n''n'}}{}-\frac{(r_l)_{gn''}(r_i)_{n''n'}}{}\bigg]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&\omega_1+\omega_2-\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}\left[\omega_0-\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g} \qquad \omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}\right] \\
&+\frac{(r_k)_{gn''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\Bigg] \\
&+\frac{(r_j)_{gn''}}{\omega_1+\omega_{n''g}+i\Gamma_{n''g}} \\
\times&\Bigg[\frac{(r_l)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_3+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_k)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_k)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right] \\
&+\frac{(r_l)_{ng}}{\omega_1+\omega_3-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_k)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_k)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right] \\
&+\frac{(r_k)_{n''n'}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{n'g}+i\Gamma_{n'g}}\left[\frac{(r_i)_{n'n}(r_l)_{ng}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_l)_{n'n}(r_i)_{ng}}{\omega_0+\omega_{ng}+i\Gamma_{ng}}\right] \\
&+\frac{(r_k)_{ng}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\left[\frac{(r_l)_{n''n'}(r_i)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}-\frac{(r_i)_{n''n'}(r_l)_{n'n}}{\omega_0-\omega_{n'n''}+i\Gamma_{n'n''}}\right]\Bigg]\Bigg\}
\end{aligned}
\tag{14}
$$

将 ω_2 替换为 $-\omega_2$ 时，可以得到 *266 nm 光 - 532 nm 光 + 红外光*产生的和频过程（SFG）波长处的四波混合（4WM）项。如公式 (13) 所述，此时可以通过电子共振增强信号。振动共振的增强发生在生成光与 532 nm 光的和频共振，以及 266 nm 光与红外光的和频共振处。需要注意的是，266 nm 光的二倍频共振并不存在。然而，在振动非共振的背景（BG）项中，除了生成光、532 nm 光和 266 nm 光的共振外，还存在 266 nm 光 - 532 nm 光的共振。因此，如果在 532 nm 附近存在电子吸收，背景信号可能会显著增强。

4. 分子取向：从分子固定张量到空间固定张量

在进行光谱测量时，入射光和检测光的传播方向以及偏振方向是在实验室固定的坐标系中定义的。另一方面，分子振动的方向、跃迁矩的方向等使用分子固定的坐标系时能够更清晰地整理。对于分子来说，从分子自身的坐标轴（分子固定系）来看，光从哪个方向以何种偏振（例如垂直于分子面或平行于分子面等）入射，是决定分子如何响应光的因素。因此，单个分子对光的响应会因其在实验室坐标系中的取向而有所不同。

在考虑和频过程（SFG）时，首先需要从分子的角度出发。也就是说，在整理极化率张量分量之间的关系时，需要使用分子固定坐标系（原点位于分子的重心，坐标轴与分子的对称轴或对称面对齐）。另一方面，在解释实验结果时，必须使用实验室固定坐标系（原点位于分子的重心，但坐标轴的方向相对于样品或实验台定义）。

两个共享原点的笛卡尔坐标系可以通过欧拉角联系起来。具体来说，对于构成分子的原子，设分子固定系中的坐标为 (a,b,c)，实验室固定系中的坐标为 (x,y,z)，则两组坐标值之间满足以下变换公式：

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

关于矩阵 V 的矩阵元素的具体表达式，请参考第5章第3、6两节的内容，或文献（例如，Hirose et al., Appl. Spectrosc.）。需要注意的是，在将空间固定系的 z 轴与分子固定系的 c 轴对齐的操作中，选择绕 x 轴旋转还是绕 y 轴旋转会导致三个欧拉角中的两个取值不同，从而导致变换矩阵 V 的矩阵元素表达式不同。在已出版的教科书和论文中，作者根据个人偏好采用了不同的定义方式。在进行拼接或修补工作时，必须特别注意避免定义的混用。

向量的坐标轴分量通过一个下标指定，而 SFG 张量的分量则需要指定三个坐标轴方向。SFG 张量的分量也可以通过欧拉角定义的变换矩阵联系起来，分子固定系中表示的张量 β_a 与实验室固定系中表示的张量 β_x 之间满足以下变换关系：

$$
\beta_x = W\beta_a \tag{16}
$$

β_a 和 β_x 分别由 β_{xxx}、β_{xyz} 以及 β_{aab}、β_{acb} 等 27 个分量表示，因此 W 是一个 27 行 27 列的矩阵。具体的表达式请参考上述文件及文献。

在同时考虑表面对称性和分子对称性的情况下，分量之间的关系会减少独立张量分量的数量。因此，许多文献使用这种简化后的表达式。需要注意的是，在这种情况下，W 不一定是方阵。当表面和分子的对称性不同时，两个系统中独立分量的数量可能会有所不同。例如，在具有三次或更高旋转对称性的系统中，当旋转轴取为 z 轴时，存在 $\beta_{yyz}=\beta_{xxz}$、$\beta_{yzy}=\beta_{xzx}$、$\beta_{zyy}=\beta_{zxx}$ 的关系。

从每个分子的极化率出发求宏观极化率时，如果所有分子具有相同的取向，只需给出一组欧拉角并将分子数量作为倍数即可；如果分子随机取向，则需要对三个欧拉角的所有可能取值进行平均，得到每个分子的平均极化率。如果某些分子组具有不同的取向（例如，某些分子组之间形成 180 度或 120 度的角度），则需要首先对这些分子组求和，然后乘以组的总数。然而，如果考虑分子间偶极-偶极相互作用的影响，则需要更复杂的处理。

值得注意的是，从分子 c 轴旋转（χ）和空间固定系 z 轴旋转（ϕ）的角度来看，变换系数中只包含 $\cos\chi$、$\sin\chi$、$\cos 2\chi$、$\sin 2\chi$、$\cos 3\chi$、$\sin 3\chi$、$\cos\phi$、$\sin\phi$、$\cos 2\phi$、$\sin 2\phi$、$\cos 3\phi$、$\sin 3\phi$ 以及不依赖于角度的常数。由于 SFG 光的强度与极化率的平方成正比，因此通过旋转样品获得的光谱可能具有高达六次对称的旋转角依赖性。（如果对称性较低，则对称性也会降低。例如，仅具有镜面对称时，对称性为二次；随机取向时，角度依赖性为平坦的。）

此外，这一过程中值得关注的是，从单个分子发出的 SFG 光的电场矢量和与在极化阶段求矢量和之间是否存在差异。上述解释基于总极化先形成然后转化为光的立场，但如果认为观测到的光是由每个分子的极化发出的光的总和，则情况会有所不同。如第 6 节所述，振动极化转化为光时的系数因偏振而异。如果在分子固定系中完成从极化到光电场的过程（通过 L 系数），然后在空间固定系中表示每个分子的电场矢量并求矢量和，则可能会与上述过程的结果存在某种差异。

上述关于宏观极化率和分子取向的讨论适用于以样品表面固定的坐标系为基准的情况。为了研究旋转样品时信号强度的变化，需要在样品固定系和实验室固定系之间使用欧拉角的表达式。

5. 入射光的电场

表面上的 SFG 极化是由入射光在表面产生的振动电场引起的。也就是说，入射光的电场和反射光的电场共同产生 SFG 极化。然而，在计算表面电场时，简单地认为入射光的电场乘以 $(1 + r_{12}^{p(s)})$ 即可，这种观点对于 p 偏振光是错误的。当光从折射率较小的介质入射到折射率较大的介质时，入射光电场和反射光电场之间的符号关系会以布儒斯特角（p 偏振光的振幅反射系数 $r_{12}^{p} = r_{12}^{y}$ 为零的入射角）为界发生变化。具体来说，r_{12}^{p} 的符号在布儒斯特角处从负变为正（而 s 偏振光的振幅反射系数 r_{12}^{s} 在所有入射角下均为负）。然而，如果将 p 偏振光分解为表面平行分量（x 分量）和垂直分量（z 分量），则它们各自的反射系数 r_{12}^{x} 和 r_{12}^{z} 的符号随入射角的变化并不相同。在布儒斯特角附近，r_{12}^{x} 从负变为正，而 r_{12}^{z} 从正变为负。入射角及折射率与电场振幅反射系数的关系式已在文件“フレネル係数など.doc”中给出，请自行确认上述事实。

此外，当基板透明且厚度较薄时，还需要考虑从另一侧界面反射回来的光。也就是说，必须考虑基板内部的多重反射效应。需要注意的是，在某些情况下，厚度引起的干涉效应不可忽略。实际上，薄膜的 SFG 和 SHG 极化及其引起的电场振幅之间的关系（即所谓的 L 系数）表达式中包含薄膜的折射率，这是因为考虑了 SFG 和 SHG 光在薄膜内部的多重反射（在膜厚为零的极限情况下）。

以上讨论的是入射光和反射光在各分子中引起（线性）极化的过程，即通过通常的反射和折射公式计算出的电场引起的极化。严格来说，这些分子极化也会在周围产生与入射光相同频率的电场，因此分子实际感受到的电场并不一定与通过反射和折射公式计算出的电场一致。还必须考虑由周围分子极化引起的电场。这一过程被称为偶极-偶极相互作用。这与讨论溶液中分子感受到的电场或分子晶体的光学效应时需要考虑屏蔽效应或局域场修正的原理相同。对于各向同性介质，最著名的局域场修正是洛伦兹修正公式。然而，对于各向异性介质，目前还没有通用的修正公式，但对于表面吸附物种，已经基于红外光谱（IRAS）中覆盖率的依赖性进行了公式化。在 SFG 光谱分析中，尚未考虑局域场的影响。这方面的尝试在第6章中进行了一些讨论。

6. SFG 极化与 SFG 光的电场

请参考第1章第4节的内容。

7. 厚度薄膜中的 SFG 过程

请参考第2章内容。

附录 A：含时微扰中的近似展开

红外-可见和频过程（SFG）是由照射的红外光和可见光与分子相互作用的微扰项中的二次微扰项 H' 引起的。微扰项 H' 的作用导致波函数发生变化。假设在微扰作用前分子处于状态 n，则在微扰作用下波函数的变化可以表示为：

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

（初始条件为 $c_{n,n}(t) = 1$ 时，$|c_{m,n}(t)|^2$ 表示原本处于状态 n 的分子在经过时间 t 后被发现在状态 m 的概率。将该值除以经过时间，即可得到单位时间内的跃迁概率。）

由 $\Psi_m^{(0)}(r,t) = \psi_m(r)e^{-iE_m t/\hbar}$，将其代入含时薛定谔方程$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r,t) = H\Psi(r,t)$，可以得到以下公式：

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

即:

$$
i\hbar\left[c(t)_{n,n}\Psi_n^{(0)}(r,t)+\sum_{m\neq n}\dot{c}(t)_{m,n}\Psi_m^{(0)}(r,t)\right]=c(t)_{n,n}H'\Psi_n^{(0)}(r,t)+\sum_{m\neq n}c(t)_{m,n}H'\Psi_m^{(0)}(r,t) \tag{A-2}
$$

光引起的微扰 $H'(t)$ 的形式为 $r(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$。另一方面，如果无微扰时分子在空间上具有反演对称性，则 r 对于分子的本征态是非对角的。（更详细地说，光是从实验室系施加的，因此从哈密顿量在空间坐标中的反演对称性可以得出这种非对角性。在分子内坐标中表示的矩阵元素对于具有永久偶极矩的分子可能具有对角元素。）此外，定态波函数是归一正交的。即，当波函数 $|m\rangle$、$|n\rangle$ 包含电子、振动和转动时，$\langle n|m\rangle=\delta_{nm}$, $\quad\langle n|r|n\rangle=0$

然后，设 $\langle n|r|m\rangle\equiv r_{nm}$，$E_n/\hbar\equiv\omega_n$。

假设 r_{nm} 是一阶小量，对 $c_{n,n}(t)$ 和 $c_{m,n}(t)$ 进行微扰展开，可以得到以下逐次的近似。（推导过程见附录 B。）

（一阶微扰）

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

$$
c_{n,n}^{(1)}(t)=0 \tag{A-3}
$$

（二阶微扰）

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

$$
c(t)_{l,n}^{(2)}=\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m\neq n}r_{lm}r_{mn}e^{i\omega_{ln}t}\left[\frac{1}{\omega+\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}}+\frac{e^{2i\omega t}}{2\omega+\omega_{ln}}\right)-\frac{1}{\omega-\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}}-\frac{e^{-2i\omega t}}{2\omega-\omega_{ln}}\right)\right] \tag{A-5}
$$

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

当存在两种不同波长的入射光时，微扰的结果如下：

$$
c(t)_{l,n}^{(1)}=\frac{r_{ln}}{\hbar}\left[\left(\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_{ln})t}}{\omega_1-\omega_{ln}}-\frac{e^{i(\omega_1+\omega_{ln})t}}{\omega_1+\omega_{ln}}\right)+\left(\frac{e^{-i(\omega_2-\omega_{ln})t}}{\omega_2-\omega_{ln}}-\frac{e^{i(\omega_2+\omega_{ln})t}}{\omega_2+\omega_{ln}}\right)\right],(l\neq n) \tag{A-6}
$$

$$
c(t)_{n,n}^{(1)}=0
$$

$$
\begin{aligned}
c(t)_{n,n}^{(2)}=-\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m\neq n}r_{nm}r_{mn}\Bigg\{&\left[\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}}\left(it-\frac{e^{-2i\omega_1 t}}{2\omega_1}\right)-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}\left(it+\frac{e^{2i\omega_1 t}}{2\omega_1}\right)\right]\\
&+\left[\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}\left(it-\frac{e^{-2i\omega_2 t}}{2\omega_2}\right)-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}\left(it+\frac{e^{2i\omega_2 t}}{2\omega_2}\right)\right]\\
&+\frac{1}{\omega_1-\omega_2}\left[\left(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}-\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}\right)e^{i(\omega_1-\omega_2)t}+\left(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}-\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}}\right)e^{i(\omega_1+\omega_2)t}\right]\\
&-\frac{1}{\omega_1+\omega_2}\left[\left(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}}\right)e^{i(\omega_1+\omega_2)t}+\left(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}}+\frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}}\right)e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}\right]\Bigg\}\\
&(\omega_1,\omega_2\neq\omega_{nm})
\end{aligned} \tag{A-7}
$$

$$
\begin{aligned}
c(t)_{l,n}^{(2)} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m \neq n} r_{lm} r_{mn} \\
\times \Bigg\{ e^{i\omega_{ln}t} \Bigg[\frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}} \left(\frac{1}{\omega_{ln}} + \frac{e^{2i\omega_1 t}}{2\omega_1+\omega_{ln}} \right) - \frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}} \left(\frac{1}{\omega_{ln}} - \frac{e^{-2i\omega_1 t}}{2\omega_1-\omega_{ln}} \right) \\
+ \frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}} \left(\frac{1}{\omega_{ln}} + \frac{e^{2i\omega_2 t}}{2\omega_1+\omega_{ln}} \right) - \frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}} \left(\frac{1}{\omega_{ln}} - \frac{e^{-2i\omega_2 t}}{2\omega_1-\omega_{ln}} \right) \Bigg] \\
+ e^{i\omega_{ml}t} \Bigg[\frac{e^{i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_2+\omega_{ml}} \left(-\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}} + \frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}} \right) + \frac{e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{ml}} \left(-\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}} + \frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}} \right) \\
+ \frac{e^{i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_2+\omega_{ml}} \left(\frac{1}{\omega_2+\omega_{mn}} + \frac{1}{\omega_1+\omega_{mn}} \right) + \frac{e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{ml}} \left(\frac{1}{\omega_2-\omega_{mn}} + \frac{1}{\omega_1-\omega_{mn}} \right) \Bigg] \Bigg\} \\
(l \neq n, \omega_1, \omega_2 \neq \omega_{mn}, \omega_1, \omega_2 \neq \omega_{lm})
\end{aligned} \tag{A-8}
$$

从上述结果可以看出，在一阶近似下，当分子能级间隔与光子能量一致，并且能级之间的坐标矩阵元不为零时，跃迁概率会显著增加。此外，即使能量不完全匹配，仍然存在一定的值，这与拉曼散射有关。而在二阶近似下，当光子能量的两倍、和或差与跃迁能量一致时，跃迁概率也会显著增加。

由入射光电场在分子中引起的极化 $p(t)$ 由 $\langle p(t) \rangle = e\langle \Psi(r,t)|r|\Psi(r,t) \rangle$ 给出。即：

(一阶近似)

$$
\begin{aligned}
p(t)^{(1)} &= \sum_{m \neq n} \left(c(t)_{m,n}^{(1)} r_{nm} + c(t)_{m,n}^{(1)*} r_{mn} \right) \\
&= \frac{1}{\hbar} \sum_{m \neq n} r_{nm} r_{mn} \left[\frac{e^{i(\omega-\omega_{ln})t} + e^{-i(\omega-\omega_{ln})t}}{\omega-\omega_{ln}} - \frac{e^{i(\omega+\omega_{ln})t} + e^{-i(\omega+\omega_{ln})t}}{\omega+\omega_{ln}} \right]
\end{aligned} \tag{A-9}
$$

(二阶近似)

$$
\begin{aligned}
p(t)^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \left(c(t)_{m,n}^{(2)} r_{nm} + c(t)_{m,n}^{(2)*} r_{mn} \right) + \sum_{m,l \neq n} c(t)_{m,n}^{(1)*} c(t)_{l,n}^{(1)} r_{ml} \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,l \neq n} r_{nm} r_{ml} r_{ln} \Bigg\{ e^{i\omega_{mn}t} \Bigg[\frac{1}{\omega_{mn}(\omega+\omega_{ln})} - \frac{1}{\omega_{mn}(\omega-\omega_{ln})} \\
&\quad + \frac{e^{2i\omega t}}{(2\omega+\omega_{mn})(\omega+\omega_{ln})} + \frac{e^{-2i\omega t}}{(2\omega-\omega_{mn})(\omega-\omega_{ln})} \Bigg] \\
&\quad + e^{-i\omega_{ln}t} \Bigg[\frac{1}{\omega_{ln}(\omega+\omega_{mn})} - \frac{1}{\omega_{ln}(\omega-\omega_{mn})} \\
&\quad + \frac{e^{2i\omega t}}{(\omega-\omega_{mn})(2\omega-\omega_{ln})} + \frac{e^{-2i\omega t}}{(\omega+\omega_{mn})(2\omega+\omega_{ln})} \Bigg] \\
&\quad + e^{i\omega_{lm}t} \Bigg[\frac{1}{(\omega-\omega_{mn})(\omega-\omega_{ln})} + \frac{1}{(\omega+\omega_{mn})(\omega+\omega_{ln})} \\
&\quad - \frac{e^{2i\omega t}}{(\omega-\omega_{mn})(\omega+\omega_{ln})} - \frac{e^{-2i\omega t}}{(\omega+\omega_{mn})(\omega-\omega_{ln})} \Bigg] \Bigg\}
\end{aligned} \tag{A-10}
$$

当入射光为双波长时，结果如下：

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

对于 $p(t)^{(2)}$，除了每个波长的二倍频和直流成分外，还额外提取了交叉项并记录如下：

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

从上述公式中，可以理解在什么情况下极化会表现出共振性增强。

附录 B 含时相互作用的微扰论中的展开系数

将（A-1）式两边分别左乘 Ψ_n^* 和 Ψ_l^*，并对全空间积分，得到以下公式：

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

假设 r_{nm} 是一阶小量，对 $c(t)_{n,n}$ 和 $c(t)_{m,n}$ 进行微扰展开，得到以下公式：

$$
\begin{aligned}
\dot{c}(t)_{n,n} &= -\frac{i}{\hbar} \left[c_{n,n}^{(1)}(t) + c_{n,n}^{(2)}(t) + c_{n,n}^{(3)}(t) + \cdots \right] \sum_{m\neq n} r_{nm} \left(e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_n)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_n)]t} \right) \\
\dot{c}(t)_{l,n} &= -\frac{i}{\hbar} \left\{ \left[1 + c_{n,n}^{(1)}(t) + c_{n,n}^{(2)}(t) + c_{n,n}^{(3)}(t) + \cdots \right] r_{nm} \left(e^{i[\omega-(\omega_n-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_n-\omega_l)]t} \right) \right. \\
& \left. + \sum_{m\neq n} \left[c_{m,n}^{(1)}(t) + c_{m,n}^{(2)}(t) + c_{m,n}^{(3)}(t) + \cdots \right] r_{lm} \left(e^{i[\omega-(\omega_m-\omega_l)]t} + e^{-i[\omega+(\omega_m-\omega_l)]t} \right) \right\} \qquad \text{(B-2)}
\end{aligned}
$$

通过逐次近似求解，得到以下结果：

(一阶近似)

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

(二阶近似)

对时间微分得到以下方程：

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

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

由此得到：

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

$$\begin{aligned}c^{(2)}_{l,n}(t) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{m\neq n} r_{lm}r_{mn}e^{i\omega_{ln}t}\left[\frac{1}{\omega+\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}}+\frac{e^{2i\omega t}}{2\omega+\omega_{ln}}\right)-\frac{1}{\omega-\omega_{mn}}\left(\frac{1}{\omega_{ln}}-\frac{e^{-2i\omega t}}{2\omega-\omega_{ln}}\right)\right] \\ (l\neq n, \omega\neq\omega_{mn}, \omega\neq\omega_{lm})\end{aligned} \tag{B-7}$$

当入射光为双波长时，一阶近似中表现为各成分的和，而在二阶及以上近似中会引入交叉项。在二阶近似中，需要解以下微分方程：

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

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

附录 C：密度矩阵中矩阵元素的微扰论计算

参考 Y. R. Shen 的教科书，记录密度矩阵元素的推导以及差频振动分量的表达式。首先，密度矩阵的 nn' 元素 $\rho_{nn'}$ 的基础方程是上述教科书中的公式 2.11 和 2.15：

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

介质极化 P 的第 l 阶项为 $\langle P^{(l)}\rangle = \mathrm{Tr}(\rho^{(l)}P) = \sum_{n,n'}\rho^{(l)}_{nn'}P_{n'n}$ 密度矩阵的一阶项仅包含与入射光相同频率的分量，随着阶数的增加，入射光的组合阶数也会增加（对于单波长光，依次为二倍频、三倍频等）。因此，对于频率为 ω 的分量，以下公式成立：

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

相互作用的哈密顿量为 $H' = er\cdot E$，宏观极化矢量为 $P = -Ner$（其中 r 是向量算符，表示分子中粒子的位置坐标，即原子和电子的位置）。

将坐标系设为实验室固定的直角坐标系，下标 $i,j,k,l(=x,y,z)$ 表示其坐标轴。此外，孤立分子的能量本征态用下标 g,n,n',n'' 表示，其中状态 g 是光微扰不存在时分子所处的状态。

在公式 (C-1) 中，令 $l=1$，并求其 nn' 分量，得到以下公式：

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

其中，$\omega_{nn'}$ 是从状态 n' 到状态 n 的跃迁频率（$\omega_{nn'}=(E_n-E_{n'})/\hbar$），下标 i 表示入射光电场的 i 轴分量（在实验室固定系中）。因此，

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

需要注意的是，$\rho^{(1)}(-\omega)_{nn'}=\rho^{(1)}(\omega)^*_{n'n}$（其中 $(r_{nn'})^*=r_{n'n}$）。在取复共轭时，还需要对下标和跃迁频率进行交换（$\omega_{n'n}=-\omega_{nn'}$）。类似的关系也适用于极化率张量的分量。

假设存在两种不同波长的入射光（频率分别为 ω_1 和 ω_2），考虑其二阶近似。$\rho^{(2)}$ 不仅包含 $2\omega_1$ 和 $2\omega_2$ 的分量，还包含 $\omega_1+\omega_2$ 和 $\omega_1-\omega_2$ 的频率分量。（严格来说，还包含完全不振动的直流分量。）频率为 $\omega_1+\omega_2$ 的分量由 H' 的 ω_1 分量与 $\rho^{(1)}$ 的 ω_2 分量的组合，以及 H' 的 ω_2 分量与 $\rho^{(1)}$ 的 ω_1 分量的组合产生。另一方面，频率为 $\omega_1-\omega_2$ 的分量由 H' 的 ω_1 分量与 $\rho^{(1)}$ 的 $-\omega_2$ 分量的组合，以及 H' 的 $-\omega_2$ 分量与 $\rho^{(1)}$ 的 ω_1 分量的组合产生。基于此，二阶密度矩阵中两个频率分量的方程可以写成如下形式（考虑 ω_1 光的 j 轴分量和 ω_2 光的 k 轴分量）：

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

上述方程的解为：

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

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

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

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

在下面的通用公式中，假设（最后引入的）相互作用项中考虑的光的频率为 ωj，其电场的方向为 j 轴，则以下关系式成立。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial\rho^{(l)}(\omega)_{nn'}}{\partial t} &= -i\left[\omega_{nn'}\rho^{(l)}(\omega)_{nn'}-i\Gamma_{nn'}\rho^{(l)}(\omega)_{nn'}+\frac{(H'_{\mathrm{int}},\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{nn'})}{\hbar}\right] \\
\rho^{(l)}(\omega)_{nn'} &= \frac{e}{\hbar}E_j(\omega_j)\frac{\sum_{n''}\left[(r_j)_{nn''}\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{n''n'}-(r_j)_{n''n'}\rho^{(l-1)}(\omega-\omega_j)_{nn''}\right]}{\omega-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}
\end{aligned}
\tag{C-10}
$$

$$
\begin{aligned}
\rho^{(3)}(2\omega_1+\omega_2)_{n,n'} &= \frac{e^3}{\hbar^3} E_j(\omega_1)E_k(\omega_1)E_l(\omega_2)\frac{1}{2\omega_1+\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}} \\
&\quad \times\Bigg\{ \sum_{n''}\Big[(r_j)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1k}+\omega_2)_{n''n'} - \rho^{(2)}(\omega_{1k}+\omega_2)_{n,n''}(r_j)_{n''n'}\Big] \\
&\quad + \Big[(r_k)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1j}+\omega_2)_{n''n'} - \rho^{(2)}(\omega_{1j}+\omega_2)_{n,n''}(r_k)_{n''n'}\Big] \\
&\quad + \Big[(r_l)_{n,n''}\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n''n'} - \rho^{(2)}(2\omega_1)_{n,n''}(r_l)_{n''n'}\Big]\Bigg\} \\
&= \sum_{n'',n'''}\Bigg\{ \frac{(r_j)_{n,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}\Bigg[\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'''}) \\
&\qquad - \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''}) \\
&\qquad + \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'''}) \\
&\qquad - \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''})\Bigg] \\
&\quad - \frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Bigg[\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'''}) \\
&\qquad - \frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_2-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn}) \\
&\qquad + \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'''}) \\
&\qquad - \frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Bigg] \\
&\quad + \frac{(r_k)_{n,n''}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}\Bigg[\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_{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_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_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})\Bigg] \\
&\quad - \frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1+\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Bigg[\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})\Bigg] \\
&\quad + \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'}] \\
&\qquad \times\Bigg[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n'}+i\Gamma_{n'''n'}}(\rho^{(0)}_{n'n'}-\rho^{(0)}_{n'''n'''}) \\
&\qquad - \frac{1}{\omega_1-\omega_{n''n'''}+i\Gamma_{n''n'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{n''n''})\Bigg] \\
&\quad - \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''}] \\
&\qquad \times\Bigg[\frac{1}{\omega_1-\omega_{n'''n''}+i\Gamma_{n'''n''}}(\rho^{(0)}_{n''n''}-\rho^{(0)}_{n'''n'''})
\end{aligned}
$$

$$
-\frac{1}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Bigg]\Bigg\} \tag{C-11}
$$

$$
\begin{aligned}
\rho^{(3)}(2\omega_1-\omega_2)_{n,n'} &= \frac{e^3}{\hbar^3}E_j(\omega_1)E_k(\omega_1)E_l(-\omega_2)\frac{1}{2\omega_1-\omega_2-\omega_{nn'}+i\Gamma_{nn'}}\\
&\times\sum_{n''}\Bigg\{\Big[(r_j)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1k}-\omega_2)_{n''n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1k}-\omega_2)_{n,n''}(r_j)_{n''n'}\Big]\\
&\quad+\Big[(r_k)_{n,n''}\rho^{(2)}(\omega_{1j}-\omega_2)_{n''n'}-\rho^{(2)}(\omega_{1j}-\omega_2)_{n,n''}(r_k)_{n''n'}\Big]\\
&\quad+\Big[(r_l)_{n,n''}\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n''n'}-\rho^{(2)}(2\omega_1)_{n,n''}(r_l)_{n''n'}\Big]\Bigg\}\\
&=\sum_{n'',n'''}\Bigg\{\frac{(r_j)_{n,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}\Bigg[-\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'''})\\
&\quad+\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''})\\
&\quad+\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'''})\\
&\quad-\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''})\Bigg]\\
&-\frac{(r_j)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Bigg[-\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'''})\\
&\quad+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_k)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{nn'''}-i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\\
&\quad+\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'''})\\
&\quad-\frac{(r_k)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Bigg]\\
&+\frac{(r_k)_{n,n''}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{n''n'}+i\Gamma_{n''n'}}\Bigg[-\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'''})\\
&\quad+\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''})\\
&\quad+\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'''})\\
&\quad-\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''})\Bigg]\\
&-\frac{(r_k)_{n'',n'}}{\omega_1-\omega_2-\omega_{nn''}+i\Gamma_{nn''}}\Bigg[-\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'''})\\
&\quad+\frac{(r_l)_{n,n'''}(r_j)_{n''',n''}}{\omega_2+\omega_{nn'''}-i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\\
&\quad+\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'''})\\
&\quad-\frac{(r_j)_{n,n'''}(r_l)_{n''',n''}}{\omega_1-\omega_{nn'''}+i\Gamma_{nn'''}}(\rho^{(0)}_{n'''n'''}-\rho^{(0)}_{nn})\Bigg]\\
&+\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\Bigg[\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''})\Bigg]\\
&-\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\Bigg[\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})\Bigg]\Bigg\}
\end{aligned} \tag{C-12}
$$