正誤表と補足説明　「非線形光学」

黒田和男

2012 年 2 月 4 日

1　正誤表

2008 年 10 月にコロナ社より「非線形光学」を出版いたしました。どんな本にも誤りは付き物で，拙著も例外ではありません。丁寧にも誤りをご指摘いただいた皆様に感謝いたします。

1. Page 30; 式 (2.36) の上の式
   複素指数関数が $e^{i(\omega_{\beta 0}-\nu_1-\nu_2)t+2\epsilon t}$ となっていますが，$\omega_{\beta 0}$ ではなく，$\omega_{\alpha 0}$ が正しい。
   正
   $$\frac{dc_\alpha^{(2)}}{dt}=\frac{i}{\hbar^2}\sum_\beta\sum_{\nu_1=\pm\omega}F_{\alpha\beta}(\nu_1)\sum_{\nu_2=\pm\omega}\frac{F_{\beta 0}(\nu_2)}{\omega_{\beta 0}-\nu_2}e^{i(\omega_{\alpha 0}-\nu_1-\nu_2)t+2\epsilon t}$$

2. Page 32; 式 (2.43) 第 1 行目で複素指数関数の中の t が落ちていました。
   正
   $$\begin{aligned}-e\langle\hat{x}^j\rangle^{(2)}=&-e\sum_\alpha x_{0\alpha}^j c_\alpha^{(2)}e^{-i\omega_{\alpha 0}t}+\text{c.c.}\\&-e\sum_{\alpha,\beta}x_{\alpha\beta}^j c_\alpha^{(1)*}c_\beta^{(1)}e^{i\omega_{\alpha\beta}t}\end{aligned}$$

3. Page 32; 上から三番目の式で総和記号の直後の $x_{0\alpha}^j$ は $x_{\alpha\beta}^j$ が正しい。
   正
   $$-\frac{e^3}{4\hbar^2}\sum_{\alpha,\beta}x_{\alpha\beta}^j\left(\frac{x_{0\alpha}^k E_k^* e^{i\omega t}}{\omega_{\alpha 0}-\omega}+\frac{x_{0\alpha}^k E_k e^{-i\omega t}}{\omega_{\alpha 0}+\omega}\right)\left(\frac{x_{0\beta}^l E_l e^{-i\omega t}}{\omega_{\beta 0}-\omega}+\frac{x_{0\beta}^l E_l^* e^{i\omega t}}{\omega_{\beta 0}+\omega}\right)$$

4. Page 51; *4.2.1* **一軸結晶の位相整合**
   ここで一軸結晶の常光線と異常光線の説明をしましたが，全然おかしな説明になっています。
   誤　電場（電束密度）の振動面が c 軸に直交する偏光を**常光線** (ordinary ray)，c 軸を含む偏光を**異常光線** (extraordinary ray) という（図 4.3)。

正　電場（電束密度）が c 軸に直交する偏光を**常光線** (ordinary ray)，c 軸と波動ベクトルからなる面内に含まれる偏光を**異常光線** (extraordinary ray) という（図 4.3)。

5. Page 56: 式 (4.12)
負符号をつけなくてはいけません。同じことですが，主屈折率の添え字 e と o を入れ替えて下さい。
誤
$$\tan\rho = \frac{1}{2}n_e^2(\theta)\left(n_o^{-2} - n_e^{-2}\right)\sin 2\theta \tag{4.12}$$
正
$$\tan\rho = \frac{1}{2}n_e^2(\theta)\left(n_e^{-2} - n_o^{-2}\right)\sin 2\theta \tag{4.12}$$

6. Page 65: 3 行目
誤　$\cdots$ 偶数の時 3:1 が最適条件となる。
正　$\cdots$ 偶数の時 $(m/2+1):(m/2-1)$ が最適条件となる。

7. Page 80: 10 行目
誤　$\cdots$ これも波長が約 20 μm より長いなると $\cdots$。
正　$\cdots$ これも波長が約 20 μm より長くなると $\cdots$。

8. Page 93: 式 (6.9)
次のように直してください。
正
$$F(\boldsymbol{r}) = F_0 e^{ik_{NL}z} = F_0 e^{i(k+\gamma|F_0|^2)z} \tag{6.9}$$

9. Page 106: 章末問題 [2] 線形吸収と 2 光子吸収が同時に存在するときの光の伝搬の問題ですが，線形吸収の項の負符号が落ちていました。
誤
$$\frac{dI}{dz} = \alpha I - \beta I^2$$
正
$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2$$

10. Page 117: 式 (7.19) および (7.20)
式中の v_p は誤り。群速度 v_g が正しい。以下に正しい式のみを書きます。

正

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{ik_2}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] F(z,t) = 0 \tag{7.19}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{ik_2}{2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] F(z,t) - i\gamma|F|^2 F = 0 \tag{7.20}$$

11. Page 124: 式 (7.44)

式中の 2π は π が正しい。

誤

$$W_0 = A^2\sqrt{\frac{2\pi}{\Gamma'}} = \sqrt{2\pi}A^2\Delta t \tag{7.44}$$

正

$$W_0 = A^2\sqrt{\frac{\pi}{\Gamma'}} = \sqrt{\pi}A^2\Delta t \tag{7.44}$$

12. Page 126: 式 (7.51)

括弧内の分子の A_0 の 2 乗が抜けていました。

正

$$\frac{1}{\Gamma_2} = \frac{\Delta t_0^2}{1 + 4\gamma^2 A_0^4 L_1^2} - i\left(\frac{2\gamma A_0^2 L_1}{1 + 4\gamma^2 A_0^4 L_1^2} + k_2 L_2\right) \tag{7.51}$$

13. Page 140: 式 (8.12)

2 式目，3 式目の分母の 4 は 8 が正しい。

正

$$\begin{aligned} g &= -\frac{3\mu_0\omega_S}{2n_L n_S}\Im\left[\xi^{(3)}(\omega_S, -\omega_L, \omega_L)\right] \\ &= \frac{N\epsilon_0\mu_0\omega_S\alpha_1^2}{8Mn_L n_S\Gamma\Omega}\cdots \\ &\approx \frac{N\omega_S\alpha_1^2}{8Mn_L n_S c^2\Gamma\Omega}\cdots \end{aligned} \tag{8.12}$$

14. Page 142: 図 **8.3**

図中に示された G の値は，左から 10, 8, 6 となるのが正しい。

15. Page 186: **章末問題解答　４章** [1]

吸収があるときの第 2 高調波発生を扱った問題の解答ですが，結合波方程式の係数に間違いがあります。本文の第 2 高調波発生の結合方程式 (4.1) と比べて係数が 2 倍になっています。改めて全文を書き下すと，つぎのようになります。

正　吸収係数を α_j とする。基本波に対する結合波方程式は

$$\frac{dF_1}{dz} = -\frac{1}{2}\alpha_1 F_1 + \frac{i\omega d_{\mathit{eff}}}{cn_1} F_1^* F_2 e^{i\Delta kz}$$

となる。基本波については吸収の効果だけを考慮すればよいから，$F_1(z) = F_1(0)\exp\{-(1/2)\alpha_1 z\}$ となる。2 倍波に対する結合波方程式に，この式を代入すると，

$$\frac{dF_2}{dz} = -\frac{1}{2}\alpha_2 F_2 + \frac{i\omega d_{\mathit{eff}}}{cn_2} F_1^2(0) e^{-(i\Delta k+\alpha_1)z}$$

が導かれる。これを積分して

$$F_2(z) = \frac{\omega d_{\mathit{eff}} F_1^2(0)}{cn_2[\Delta k - i(\alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2)]}\left(1 - e^{-(i\Delta k + \alpha_1 - \frac{1}{2}\alpha_2)z}\right) e^{-\frac{1}{2}\alpha_2 z}$$

が得られる。

16. Page 188: **章末問題解答　5章** [1]

吸収係数 α は，エネルギーに対するものです。解答の式中で 1/2 をつけ忘れました。

誤

$$\begin{vmatrix} \cosh\Gamma_t L - e^{\alpha_1 L} & ie^{i\phi_3}\sqrt{\frac{n_2\omega_1}{n_1\omega_2}}\sinh\Gamma_t L \\ -ie^{-i\phi_3}\sqrt{\frac{n_2\omega_1}{n_1\omega_2}}\sinh\Gamma_t L & \cosh\Gamma_t L - e^{\alpha_2 L} \end{vmatrix} = 0$$

正

$$\begin{vmatrix} \cosh\Gamma_t L - e^{(1/2)\alpha_1 L} & ie^{i\phi_3}\sqrt{\frac{n_2\omega_1}{n_1\omega_2}}\sinh\Gamma_t L \\ -ie^{-i\phi_3}\sqrt{\frac{n_2\omega_1}{n_1\omega_2}}\sinh\Gamma_t L & \cosh\Gamma_t L - e^{(1/2)\alpha_2 L} \end{vmatrix} = 0$$

2　補足説明

間違いではないのですが，説明が不足していて分かりにくい箇所がありますので，少し補足します。

1. Page 41: 式 (3.6)
念のために式を書くと

$$-\nabla^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) + \nabla\big(\nabla \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)\big) - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2}\boldsymbol{P}_{NL}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{3.6}$$

です。この式の左辺の $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)$ は，直前の式 (3.5) にあるように，光電場 $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$ を周波数成分に分けたときの ω 成分です。特に明記しなかったのですが，右辺の $\boldsymbol{P}_{NL}(\boldsymbol{r},\omega)$ も同じように，非線形分極 $\boldsymbol{P}_{NL}(\boldsymbol{r},t)$ の ω 成分を表します。つまり

$$\boldsymbol{P}_{NL}(\boldsymbol{r},t) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\boldsymbol{P}_{NL}(\boldsymbol{r},\omega_\alpha)e^{-i\omega_\alpha t} + \mathrm{c.c.}$$

です。

2. Page 52: 図 4.3
この図は一軸結晶の常光線と異常光線を説明するために掲げたものですが，正誤表の 4 にあるように説明に誤りがあったことに加え，図の abc 軸についての記述がなく，分かりにくくなってしまいました。もう少し分かりやすい説明を下に記します。

常光線の電束密度ベクトル $\boldsymbol{D}_o$ は光学軸に直交する。一方，異常光線の電束密度ベクトル $\boldsymbol{D}_e$ は，波動ベクトルと光学軸が作る面内に含まれる。図 1 で，光学軸を z 軸に取る。波動ベクトルが xz 面内にあるとき，常光線のは電束密度は y 軸に平行になり，一方，異常光線の電束密度は xz 面内に入る。

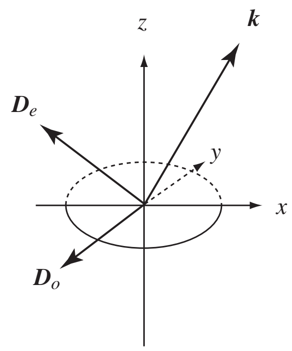

図 1　常光線と異常光線の電束密度

3. Page 117 ∼ 118: 式 (7.21), 図 7.5
ここで，群速度で運動する座標系，とありますが，もちろん，相対論的な意味での慣性座標系ではありません。光を止めて観測できる座標系は存在しないというのが，相対性理論の大原則です。座標系と書いたのは書き過ぎで，単に微分方程式を解くために数学的な変数変換を導入したという以上の意味はありません。

3　2 章の補足説明

2 章では，非線形感受率の微視的理論を述べました。この章の結果は他の章では使われないので，ページ数を節約するため，説明は最小限に限りました。その結果，少々難しくなってしまいました。また，簡単な場合を計算して，その結果から一般的な場合の式を類推するという，あまり好ましくない方法も用いました。そこで，2 章の内容についてもう少し丁寧に説明しようと思います。

3.1　密度行列の方法

この章の結論は，2 次の非線形感受率の式 (2.45) です。

$$\chi^{(2)}_{jkl}(\omega_1;\omega_2,\omega_3) = -\frac{Ne^3}{\epsilon_0\hbar^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)}\frac{x^{\sigma_1}_{0\alpha}x^{\sigma_2}_{\alpha\beta}x^{\sigma_3}_{\beta 0}}{(\omega_{0\alpha}-\omega_{\sigma_2}-\omega_{\sigma_3})(\omega_{\beta 0}-\omega_{\sigma_3})} \tag{2.45}$$

これは大変対称性のよい形をしています。もう少し変形すると，$\omega_{\sigma_1}+\omega_{\sigma_2}+\omega_{\sigma_3}=0$ より

$$\chi^{(2)}_{jkl}(\omega_1;\omega_2,\omega_3) = -\frac{Ne^3}{\epsilon_0\hbar^2}\sum_{\alpha,\beta}\sum_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)}\frac{x^{\sigma_1}_{0\alpha}x^{\sigma_2}_{\alpha\beta}x^{\sigma_3}_{\beta 0}}{(\omega_{\alpha 0}+\omega_{\sigma_1})(\omega_{\beta 0}-\omega_{\sigma_3})} \tag{1}$$

と書くこともできます。さて，量子準位 α,β を固定すると，$(1,2,3)$ を置換した 6 項の和になります。これを 6 項公式と呼んでおきましょう。この公式は，光が原子の遷移エネルギーにちょうど共鳴したとき，分母が 0 になってしまうため使えません。これを回避する方法として，本文ではたった一行だけですが，密度行列を使う方法があると述べました。ここで，それを紹介しましょう。

密度行列とは，個々の量子状態を扱うのではなく，同一の初期条件や境界条件を持つ多数の量子状態について統計平均をとって，量子系の運動をマクロに扱おうという理論です。統計平均を取る操作を $\langle\cdots\rangle$ で表します。波動関数 $\psi(t)$ から導かれる密度行列 $\rho(t)$ は

$$\rho(t) = \langle\psi(t)\psi^*(t)\rangle$$

と定義されます。波動関数の積の順番は大事で，これをひっくり返してはいけません。シュレーディンガー方程式 (2.28) から，密度行列が満たす発展方程式は

$$i\hbar\frac{d\rho}{dt} = \hat{H}\rho - \rho\hat{H} = [\hat{H},\rho] = [\hat{H}_0,\rho] + [\hat{V},\rho] \tag{2}$$

となることが分かります。ここで，$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ は交換関係を表す記号です。$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ はハミルトニアンです。密度行列を $\hat{H}_0$ の固有状態で展開します。

$$\rho = \sum_{\alpha\beta}\rho_{\alpha\beta}u_\alpha u^*_\beta$$

すなわち，$\rho_{\alpha\beta} = \int u^*_\alpha \rho u_\beta dV$ です。密度行列はエルミート演算子で，$\rho_{\alpha\beta} = \rho^*_{\beta\alpha}$ が成り立ちます。式 (2) から $\rho_{\alpha\beta}$ に対する発展方程式を求めましょう。

$$i\hbar\frac{d\rho_{\alpha\beta}}{dt} = (E_\alpha - E_\beta)\rho_{\alpha\beta} + \sum_\gamma\Big(V_{\alpha\gamma}\rho_{\gamma\beta} - V_{\gamma\beta}\rho_{\alpha\gamma}\Big)$$

ただし，E_α は α 番目のエネルギー準位の固有値です。さて，ここで，減衰の効果を現象論的に付加します。各成分はそれぞれ固有の時定数で減衰するとします。減衰定数を $\Gamma_{\alpha\beta} = \Gamma_{\beta\alpha}$ とすると

$$\frac{d\rho_{\alpha\beta}}{dt} = -\big(i\omega_{\alpha\beta} + \Gamma_{\alpha\beta}\big)\rho_{\alpha\beta} - \frac{i}{\hbar}\sum_\gamma \Big(V_{\alpha\gamma}\rho_{\gamma\beta} - V_{\gamma\beta}\rho_{\alpha\gamma}\Big)$$

となります。なお，基底状態は減衰しませんから $\Gamma_{00} = 0$ です。さらに

$$\rho_{\alpha\beta} = R_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t - \Gamma_{\alpha\beta}t}$$

と置くと，第 1 項を消すことができます。

$$\frac{dR_{\alpha\beta}}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_\gamma \Big(V_{\alpha\gamma}R_{\gamma\beta}e^{(i\omega_{\alpha\gamma} - \Gamma_{\gamma\beta} + \Gamma_{\alpha\beta})t} - V_{\gamma\beta}R_{\alpha\gamma}e^{(i\omega_{\gamma\beta} - \Gamma_{\alpha\gamma} + \Gamma_{\alpha\beta})t}\Big) \tag{3}$$

これが，密度行列の方法の出発点となる方程式です。

相互作用ポテンシャルの行列要素は光電場の正の周波数成分を

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \boldsymbol{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \cdots$$

として

$$V_{\alpha\beta} = \frac{e}{2}\big\{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}(t) + \boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)\big\}$$

で与えられます。永久双極子モーメントは持たないとして，$V_{\alpha\alpha} = 0$ と仮定します。最後に，双極子モーメント $\boldsymbol{\mu} = -e\boldsymbol{x}$ の期待値は

$$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle = \sum_{\alpha\beta}\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta}\rho_{\beta\alpha} = -e\sum_{\alpha\beta}\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\rho_{\beta\alpha}$$

で計算できます。これに密度 N をかければ，分極が求まります。

以上で準備が整いました。では発展方程式 (3) を解いて行きましょう。第 0 近似では，原子は基底状態にありますから，$\rho_{00} = R_{00} = 1$ でその他の成分は 0 です。有限温度の効果を入れるのであれば，初期値はボルツマン因子になりますが，計算が面倒になるので，ここでは温度は絶対零度であるとします。

第 1 近似では，添え字の一つが 0 である項のみが 0 でない値を持ちます。

$$\begin{aligned}\frac{dR^{(1)}_{\alpha0}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar}V_{\alpha0}e^{(i\omega_{\alpha0}+\Gamma_{\alpha0})t}\\ &= -\frac{ie}{2\hbar}\big\{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}(t) + \boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)\big\}e^{(i\omega_{\alpha0}+\Gamma_{\alpha0})t}\end{aligned}$$

これを積分します。初期条件は $t \to -\infty$ で 0 であるとします。このため，指数関数 $\exp(Lt)$ に対して，これを積分すると $1/L$ が出てきます。すなわち，時間積分は，単に $1/L$ を掛けるだけでよいので，とても簡単です。こうして

$$R^{(1)}_{\alpha0} = -\frac{ie}{2\hbar}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{\alpha0}(\omega)} + \frac{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{\alpha0}(-\omega)}\right\}e^{(i\omega_{\alpha0}+\Gamma_{\alpha0})t} \tag{4}$$

が得られます。ただし，少しだけ記号を省略して

$$\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{\alpha0}(\omega)} = \frac{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}_1 e^{-i\omega_1 t}}{i(\omega_{\alpha0}-\omega_1)+\Gamma_{\alpha0}} + \frac{\boldsymbol{x}_{\alpha0}\cdot\boldsymbol{E}_2 e^{-i\omega_2 t}}{i(\omega_{\alpha0}-\omega_2)+\Gamma_{\alpha0}} + \cdots$$

の意味で用いました。感受率の計算では，展開した項のうち一つの周波数成分を取り出すことになります。複素共役については

$$\frac{\boldsymbol{x^*}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L^*_{\alpha\beta}(\omega)}=\frac{\boldsymbol{x}_{\beta\alpha}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{\beta\alpha}(-\omega)}$$

が成り立ちます。$R_{0\alpha}=R^*_{\alpha 0}$ ですから

$$R^{(1)}_{0\alpha}=\frac{ie}{2\hbar}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{0\alpha}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{0\alpha}(\omega)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\alpha}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{0\alpha}(-\omega)}\right\}e^{(i\omega_{0\alpha}+\Gamma_{0\alpha})t}$$

となります。全体の符号が変わることに注意して下さい。

摂動の 2 次の近似は相当大変になります。はじめに，添え字の一方が 0 の成分を計算しましょう。1 次の近似では $R^{(1)}_{\alpha 0}$ と $R^{(1)}_{0\alpha}$ だけが 0 ではない値を持ちます。これを考慮すると

$$\begin{aligned}\frac{dR^{(2)}_{\alpha 0}}{dt}&=-\frac{i}{\hbar}\sum_\beta V_{\alpha\beta}R^{(1)}_{\beta 0}e^{(i\omega_{\alpha\beta}-\Gamma_{\beta 0}+\Gamma_{\alpha 0})t}\\&=-\frac{e^2}{4\hbar^2}\sum_\beta\left\{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}(t)+\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)\right\}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{\beta 0}(\omega)}+\frac{\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{\beta 0}(-\omega)}\right\}e^{(i\omega_{\alpha 0}+\Gamma_{\alpha 0})t}\end{aligned}$$

となります。これを積分して

$$\begin{aligned}R^{(2)}_{\alpha 0}=-\frac{e^2}{4\hbar^2}\sum_\beta\Bigg\{&\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha 0}(\omega_1+\omega_2)L_{\beta 0}(\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha 0}(-\omega_1-\omega_2)L_{\beta 0}(-\omega_2)}\\&+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha 0}(\omega_1-\omega_2)L_{\beta 0}(-\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha 0}(-\omega_1+\omega_2)L_{\beta 0}(\omega_2)}\Bigg\}e^{(i\omega_{\alpha 0}+\Gamma_{\alpha 0})t}\end{aligned}\tag{5}$$

が得られます。はじめの 2 項が和周波の項，3 項と 4 項が差周波の項です。総和記号は省略しましたが，ω_1 と ω_2 はそれぞれすべての周波数をとります。

つぎに，α も β も 0 でないとして，$R^{(2)}_{\alpha\beta}$ を求めます。時間微分は

$$\begin{aligned}\frac{dR^{(2)}_{\alpha\beta}}{dt}=&-\frac{i}{\hbar}V_{\alpha 0}R^{(1)}_{0\beta}e^{(i\omega_{\alpha 0}-\Gamma_{0\beta}+\Gamma_{\alpha\beta})t}+\frac{i}{\hbar}V_{0\beta}R^{(1)}_{\alpha 0}e^{(i\omega_{0\beta}-\Gamma_{\alpha 0}+\Gamma_{\alpha\beta})t}\\=&\quad\frac{e^2}{4\hbar^2}\left\{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}(t)+\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)\right\}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{0\beta}(\omega)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{0\beta}(-\omega)}\right\}e^{(i\omega_{\alpha\beta}+\Gamma_{\alpha\beta})t}\\&+\frac{e^2}{4\hbar^2}\left\{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}(t)+\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)\right\}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}(t)}{L_{\alpha 0}(\omega)}+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*(t)}{L_{\alpha 0}(-\omega)}\right\}e^{(i\omega_{\alpha\beta}+\Gamma_{\alpha\beta})t}\end{aligned}$$

これも積分して

$$\begin{aligned}R^{(2)}_{\alpha\beta}=\frac{e^2}{4\hbar^2}\Bigg\{&\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha\beta}(\omega_1+\omega_2)L_{0\beta}(\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha\beta}(\omega_1+\omega_2)L_{\alpha 0}(\omega_2)}\\&+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha\beta}(-\omega_1-\omega_2)L_{0\beta}(-\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha\beta}(-\omega_1-\omega_2)L_{\alpha 0}(-\omega_2)}\\&+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha\beta}(\omega_1-\omega_2)L_{0\beta}(-\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1(t)\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_2(t)}{L_{\alpha\beta}(\omega_1-\omega_2)L_{\alpha 0}(-\omega_2)}\\&+\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha\beta}(-\omega_1+\omega_2)L_{0\beta}(\omega_2)}+\frac{\boldsymbol{x}_{0\beta}\cdot\boldsymbol{E}^*_1(t)\boldsymbol{x}_{\alpha 0}\cdot\boldsymbol{E}_2(t)}{L_{\alpha\beta}(-\omega_1+\omega_2)L_{\alpha 0}(\omega_2)}\Bigg\}e^{(i\omega_{\alpha\beta}+\Gamma_{\alpha\beta})t}\end{aligned}\tag{6}$$

を得ます。

これで，密度行列の計算が終わりました。いよいよ，非線形分極を求めましょう。和周波成分を計算します。

$$\boldsymbol{P}(\omega_1+\omega_2) = -Ne\sum_{\alpha\beta}\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\rho_{\beta\alpha}(\omega_1+\omega_2)$$

この和は，添え字の一方が 0 の場合と，そうでない場合に分けて計算します。添え字の一方が 0 となる式 (5) からの寄与は

$$\sum\cdots = \frac{Ne^3}{4\hbar^2}\sum_{\alpha\beta}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{0\alpha}\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}_2}{L_{\alpha 0}(\omega_1+\omega_2)L_{\beta 0}(\omega_2)} + \frac{\boldsymbol{x}_{\beta 0}\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\cdot\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{x}_{0\alpha}\cdot\boldsymbol{E}_2}{L_{0\beta}(\omega_1+\omega_2)L_{0\alpha}(\omega_2)}\right\} \tag{7}$$

となります。添え字の二つともが 0 でない式 (6) からの寄与は

$$\sum\cdots = -\frac{Ne^3}{4\hbar^2}\sum_{\alpha\beta}\left\{\frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{x}_{0\alpha}\cdot\boldsymbol{E}_2}{L_{\beta\alpha}(\omega_1+\omega_2)L_{0\alpha}(\omega_2)} + \frac{\boldsymbol{x}_{\alpha\beta}\boldsymbol{x}_{0\alpha}\cdot\boldsymbol{E}_1\boldsymbol{x}_{\beta 0}\cdot\boldsymbol{E}_2}{L_{\beta\alpha}(\omega_1+\omega_2)L_{\beta 0}(\omega_2)}\right\} \tag{8}$$

となります。この二つを加えたものが，非線形分極を与えます。そうすると，4 項あることになります。ところが，上の計算で k, l と，ω_1, ω_2 を同時に入れ替えても同じ和周波成分が出てきます。ということで，これらを入れ替えた 4 項を加える必要があります。以上をまとめて，非線形感受率を書き下すと，つぎのようになります。

$$\chi^{(2)}_{jkl}(\omega_1,\omega_2) = \frac{Ne^3}{\epsilon_0\hbar^2}\sum\Bigg\{ \quad \frac{x^j_{0\alpha}x^k_{\alpha\beta}x^l_{\beta 0}}{[i(\omega_{\alpha 0}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\alpha 0}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_2)+\Gamma_{\beta 0}]} \tag{9a}$$

$$+\frac{x^j_{\beta 0}x^k_{\alpha\beta}x^l_{0\alpha}}{[i(-\omega_{\beta 0}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta 0}][i(-\omega_{\alpha 0}-\omega_2)+\Gamma_{\alpha 0}]} \tag{9b}$$

$$-\frac{x^j_{\alpha\beta}x^k_{\beta 0}x^l_{0\alpha}}{[i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta\alpha}][i(-\omega_{\alpha 0}-\omega_2)+\Gamma_{\alpha 0}]} \tag{9c}$$

$$-\frac{x^j_{\alpha\beta}x^k_{0\alpha}x^l_{\beta 0}}{[i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta\alpha}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_2)+\Gamma_{\beta 0}]} \tag{9d}$$

$$+\frac{x^j_{0\alpha}x^l_{\alpha\beta}x^k_{\beta 0}}{[i(\omega_{\alpha 0}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\alpha 0}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_1)+\Gamma_{\beta 0}]} \tag{9e}$$

$$+\frac{x^j_{\beta 0}x^l_{\alpha\beta}x^k_{0\alpha}}{[i(-\omega_{\beta 0}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta 0}][i(-\omega_{\alpha 0}-\omega_1)+\Gamma_{\alpha 0}]} \tag{9f}$$

$$-\frac{x^j_{\alpha\beta}x^l_{\beta 0}x^k_{0\alpha}}{[i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta\alpha}][i(-\omega_{\alpha 0}-\omega_1)+\Gamma_{\alpha 0}]} \tag{9g}$$

$$-\frac{x^j_{\alpha\beta}x^l_{0\alpha}x^k_{\beta 0}}{[i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta\alpha}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_1)+\Gamma_{\beta 0}]}\Bigg\} \tag{9h}$$

符号が正の項と負の項が混じっていますが，これは式 (7) と式 (8) で符号が異なるからです。これを 8 項公式と呼ぶことにしましょう。

つぎのようにして，8 項公式から 6 項公式を導くことができます。上の式をよく眺めると，(9c) と (9h) は分子が同じです。同様に，(9d) と (9g) の組も分子は共通しています。よって，これらの二組はそれぞれ一つの項にまとめることができます。

$$\Bigg\{ \quad \frac{x^j_{\alpha\beta}x^k_{\beta 0}x^l_{0\alpha}}{[i(\omega_{\alpha 0}+\omega_2)-\Gamma_{\alpha 0}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_1)+\Gamma_{\beta 0}]}$$

$$+\frac{x^j_{\alpha\beta}x^k_{0\alpha}x^l_{\beta 0}}{[i(\omega_{\alpha 0}+\omega_1)-\Gamma_{\alpha 0}][i(\omega_{\beta 0}-\omega_2)+\Gamma_{\beta 0}]}\Bigg\}\left[\frac{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\alpha 0}+\Gamma_{\beta 0}}{i(\omega_{\beta\alpha}-\omega_1-\omega_2)+\Gamma_{\beta\alpha}}\right]$$

最後の $[\cdots]$ の因子は，減衰定数の部分が異なるだけで，分子と分母はほとんど同じ形をしています。減衰定数が，波動関数の固有状態の減衰定数から導かれるとします。固有状態 u_α の減衰定数を γ_α とすると，$u_\alpha(t) \propto \exp(-\gamma_\alpha t)$ です。これから，$\Gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta$ と，二つの準位の減衰定数の和に書けます。基底状態は減衰しませんから $\gamma_0 = 0$ です。よって，$\Gamma_{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha 0} + \Gamma_{\beta 0}$ が成り立ちます。この場合，分子と分母は等しくなるので，$[\cdots] = 1$ となります。実際には，必ずしもこの式は成り立ちません。しかしその場合でも，非共鳴の状態で，共鳴からの周波数差 $|\omega_{\beta\alpha} - \omega_1 - \omega_2|$ の方が減衰定数より大きければ，この因子を 1 と近似できます。こうして，(9a), (9b), (9e), (9f) の 4 項に，上の二組を加えて，6 項公式が導かれるます。これを改めて書くと，つぎのようになります。ただし，項の並び順は式 (2.44) に合わせました。また，分母の各因子から i を括り出しました。そのため，全体に負符号がつきました。

$$
\begin{aligned}
\chi^{(2)}_{jkl}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{Ne^3}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum \Bigg\{ & \frac{x^j_{0\alpha} x^k_{\alpha\beta} x^l_{\beta 0}}{(\omega_{\alpha 0} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} - \omega_2 - i\Gamma_{\beta 0})} \\
& + \frac{x^j_{\beta 0} x^k_{\alpha\beta} x^l_{0\alpha}}{(\omega_{\alpha 0} + \omega_2 + i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} + \omega_1 + \omega_2 + i\Gamma_{\beta 0})} \\
& + \frac{x^j_{\alpha\beta} x^k_{0\alpha} x^l_{\beta 0}}{(\omega_{\alpha 0} + \omega_1 + i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} - \omega_2 - i\Gamma_{\beta 0})} \\
& + \frac{x^j_{0\alpha} x^k_{\beta 0} x^l_{\alpha\beta}}{(\omega_{\alpha 0} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} - \omega_1 - i\Gamma_{\beta 0})} \\
& + \frac{x^j_{\beta 0} x^k_{0\alpha} x^l_{\alpha\beta}}{(\omega_{\alpha 0} + \omega_1 + i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} + \omega_1 + \omega_2 + i\Gamma_{\beta 0})} \\
& + \frac{x^j_{\alpha\beta} x^k_{\beta 0} x^l_{0\alpha}}{(\omega_{\alpha 0} + \omega_2 + i\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} - \omega_1 - i\Gamma_{\beta 0})} \Bigg\}
\end{aligned}
$$

これを元の 6 項公式 (2.44) と比べると（これは第 2 高調波発生の計算なので，$\omega_1 = \omega_2 = \omega$ と考えて下さい），分母の周波数差の項に，減衰定数 $\pm i\Gamma_{\alpha 0}$ または $\pm i\Gamma_{\beta 0}$ が加わっています。減衰定数の符号は，光の周波数 ω_1, ω_2 の符号に合わせればよいことが分かります。式 (2.45) の形式で書くと（これまでの ω_1, ω_2 は，下の公式では ω_2, ω_3 に対応します）

$$
\begin{aligned}
&\chi^{(2)}_{jkl}(\omega_1; \omega_2, \omega_3) = \\
&-\frac{Ne^3}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3)} \frac{x^{\sigma_1}_{0\alpha} x^{\sigma_2}_{\alpha\beta} x^{\sigma_3}_{\beta 0}}{(\omega_{\alpha 0} + \omega_{\sigma_1} + i\,\mathrm{sign}(\omega_{\sigma_1})\Gamma_{\alpha 0})(\omega_{\beta 0} - \omega_{\sigma_3} - i\,\mathrm{sign}(\omega_{\sigma_3})\Gamma_{\beta 0})}
\end{aligned} \tag{10}
$$

となります。ここで，$\mathrm{sign}(x)$ は，x が正のとき 1，負のとき -1 を返す関数です。この公式は，差周波発生に対しても成り立ちます。