

С. Келих

## СПЕКТРЫ МНОГОФОТОННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ\*

*Дан обзор экспериментальных и теоретических достижений в области исследования многофотонных спонтанных процессов рассеяния в атомных и молекулярных средах. Рассматривается интегральное многофотонное рассеяние, в частности, рассеяние в статистически неоднородных средах в области ближнего квазипорядка. При этом изучение интенсивности компоненты некогерентного многофотонного рассеяния дает непосредственную информацию о нелинейных поляризуемостях атомов и молекул, в то время как когерентная часть связана с различными механизмами атомных и молекулярных связей. Изучение спектров упругих и неупругих процессов многофотонного рассеяния дает информацию о поступательных и вращательных движениях молекул. В частности, имеется возможность измерения вращательных релаксационных времен высших порядков и проверки адекватности различных стохастических моделей молекулярного движения. Наблюдение спектральных линий трех- и более фотонного рассеяния, подчиняющегося новым правилам отбора, дает информацию о тонких структурных деталях молекул и их линейных и нелинейных колебаний. Приводятся примеры наиболее интересных спектров трех- и более фотонного рассеяния в газах, жидкостях и кристаллах, полученные на одно- и многоканальных установках. Обсуждается стохастическая теория многофотонного рассеяния в жидкостях, использующая понятие сферического тензора. Полученное общее выражение сводится для определенных случаев к известным результатам.*

### 1. Введение

Большие экспериментальные возможности лазерной техники позволяют широко использовать лазерное излучение для исследования различных случаев рассеяния света молекулами [1—4]. Наиболее существенные результаты этих исследований к настоящему времени посвящено значительное количество обзоров, выполненных с точки зрения ссылаемых как достижений техники спектроскопии [5—11], так и теорий новых процессов рассеяния и их первых экспериментальных наблюдений в атомных, молекулярных и кристаллических системах [12—28].

\* ) Перевед с англ. Б. Ф. Полковников.

Линейная атомная и молекулярная спектроскопия включает в себя процессы двухфотонного рассеяния, при которых взаимодействие атома (молекулы) и поля излучения может быть существенным образом описано в терминах линейного отклика (например, в первом порядке квантовой или статистической теории возмущений) на электрический дипольный момент, наведенный полем  $E(\mathbf{r}, t) = E(\omega_1, \mathbf{r}) \exp(-i\omega_1 t)$ :

$$D_i^{(1)}(\omega_2, \mathbf{r}) = a_{ij}(-\omega_2, \omega_1) E_j(\omega_1, \mathbf{r}), \quad (1)$$

где  $a_{ij}(-\omega_2, \omega_1)$  — тензор линейной поляризуемости, зависимость которого от колебательной частоты дается классической электронной теорией Лоренца или квантовомеханической теорией Крамерса — Гейзенберга [4].

При релеевском рассеянии, следовательно, падающий фотон  $\hbar\omega_1$  с круговой частотой  $\omega_1$ , поглощенный молекулой, упруго рассеивается (т. е. переизлучается) молекулой с той же частотой ( $\omega_2 = \omega_1$ ). Здесь мы имеем упругий двухквантовый процесс, в который вовлечено два фотона — падающий и рассеянный. В более общем случае нам придется иметь дело с неупругим рассеянием, когда частота света претерпевает изменение, обусловленное свойствами рассеивающего центра. Сюда относится неупругое рассеяние света, обнаруженное в 1928 году Раманом и Кришнаном в молекулярных жидкостях и Ландсбергом и Мандельштамом в кристаллах. Обычный рамановский (комбинационный) процесс состоит в поглощении молекулой первичного фотона и излучении вторичного фотона с измененной частотой  $\omega_2 = \omega_1 \mp \omega_m$ , где  $\omega_m$  — частота молекулярного или иного собственного колебания (рис. 1). Теоретическое обоснование комбинационного рассеяния приведено в обзоре Плачека [29] и различных монографиях [30—34].

В процессах линейного рассеяния вероятность того, что молекула совершит переход из своего основного состояния в некоторое другое квантовое состояние, прямо пропорциональна интенсивности падающего излучения. В этом первом приближении (линейный отклик) выполняется принцип суперпозиции всех взаимно независимых электромагнитных процессов. Однако с увеличением интенсивности излучения вероятность того, что молекула поглотит два или больше фотонов одновременно, увеличивается, что приводит к возникновению новых, многофотонных, процессов [35, 36].

Нелинейный отклик среды на интенсивное лазерное излучение описывается введением новых компонент с частотами  $2\omega, 3\omega, \dots$  (помимо основной частоты) в рассеянное излучение. При этом мы имеем процессы упругого рассеяния в высшие гармоники [35]. Если в самом общем случае  $n$  фотонов с частотами  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n$  падают на молекулу, упругорассеянный  $n+1$ -й фотон имеет частоту

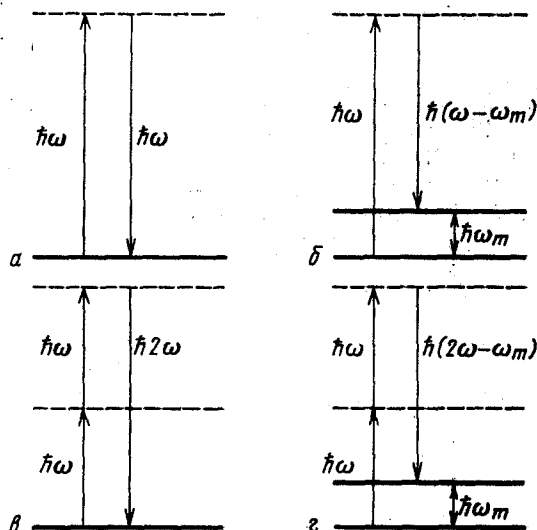


Рис. 1. Энергетические схемы двухфотонных релеевского (а) и комбинационного (б) рассеяний и их трехфотонных аналогов — трехфотонного рассеяния во вторую гармонику (в) и трехфотонного комбинационного рассеяния (г).

$$\omega_{n+1} = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n = \sum_{i=1}^n \omega_i. \quad (2)$$

При неупругом многофотонном рассеянии, если молекула совершает квантовый переход с частотой  $\omega_{mh}$ ,  $n+1$ -й (рассеянный) фотон имеет частоту

$$\omega_{n+1} = \sum_{i=1}^n \omega_i \pm \omega_{mh}. \quad (3)$$

Если, в частности,  $n$  фотонов, имеющих одну и ту же частоту, падают на молекулу, то из (2) и (3) мы имеем процессы  $(n+1)$ -фотонного рассеяния или рассеяния в  $n$ -ю гармонику:

$$\omega_{n+1} = \begin{cases} n\omega - \text{релеевское рассеяние} \\ n\omega + \omega_{mh} - \text{комбинационное рассеяние.} \end{cases} \quad (4)$$

Уравнения (2) — (4) определяют колебательную частоту света, спонтанно рассеянного при процессах релеевского или комбинационного типа (рис. 2). В последние годы помимо процессов спонтанного нелинейного рассеяния большое внимание уделяется процессам вынужденного рассеяния релеевского, комбинационного и бриллюеновского типа. Мы не будем их рассматривать, поскольку они подробно освещены в других работах [12—22].

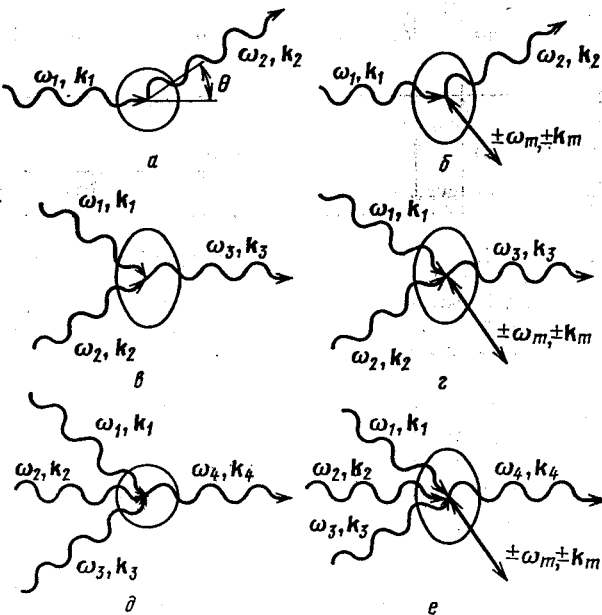


Рис. 2. Пространственные диаграммы двухфотонных релеевского (а) и комбинационного (б) рассеяний и их трехфотонных (в, г) и четырехфотонных (д, е) аналогов — рассеяний во вторую (в) и третью (д) гармоники и комбинационных трехфотонного (г) и четырехфотонного (е) рассеяний.

Безусловно, спонтанное многофотонное рассеяние — процесс гораздо более слабый, чем его вынужденный аналог. С другой стороны, оно относится к числу представителей элементарных процессов, в которых отклик среды на сильное поле излучения проявляется в наиболее простом виде. В частности, исследования спектров многофотонного рассеяния открывают дорогу новым методам атомной и молекулярной спектроскопии, позволяющим получить ценную информацию относительно тончайших деталей динамической микроструктуры материи.

## 2. Интегральное нелинейное рассеяние

2.1. *Трехфотонное рассеяние в жидкостях, состоящих из молекул без центра инверсии.* Трехфотонное рассеяние есть результат квадратичного отклика молекулы на электрическое поле падающей световой волны. В электродипольном приближении момент, наведенный в молекуле на частоте  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  определяется [4] выражением

$$D_i^{(2)}(\omega_3, \mathbf{r}) = b_{ijk}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1, \mathbf{r}) E_k(\omega_2, \mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $b_{ijk}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2)$  — тензор (третьего ранга) нелинейной молекулярной поляризуемости второго порядка. Число не равных нулю и взаимно независимых элементов тензора  $b_{ijk}$  жестко определяется типом симметрии молекулы. Если молекула обладает инверсионной симметрией, число таких ненулевых элементов равно нулю.

Ключевую роль в развитии исследований нелинейного рассеяния света играет ранний и весьма тонкий эксперимент Терхьюна, Мэйкера и Сэвиджа [37], которые использовали гигантский импульс рубинового лазера и весьма простую установку для регистрации рассеянных фотонов (рис. 3).

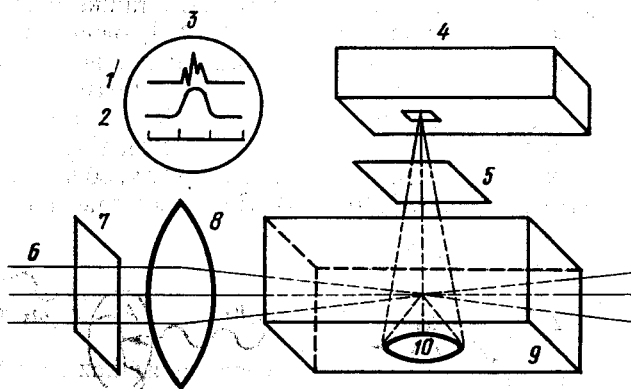


Рис. 3. Схема эксперимента по наблюдению нелинейного рассеяния в работе Мэйкера, Терхьюна и Сэвиджа [37].

Поляризационные свойства рассеянного света исследовались при использовании как линейно, так и циркулярно поляризованного излучения возбуждающего лазера. Рассеянное излучение через монохроматор попадало на фотоумножитель, сигнал 1 с которого подавался на двухлучевой осциллограф; на второй луч осциллографа подавался сигнал 2 с системы управления возбуждающего лазера. Чувствительность схемы позволяла регистрировать отдельные фотоэлектроны. Ложные сигналы встречались примерно один раз на 200 импульсов (3 — экран двухлучевого осциллографа, цена деления 0,1 мкс; 4 — решетчатый монохроматор; 5 — анализатор; 6 — лазерный пучок; 7 — пластинка  $\lambda/4$ ; 8 — линза; 9 — кювета с жидкостью; 10 — зеркало).

В соответствии с более ранним предсказанием Келиха [38], их эксперименты с жидкостями, молекулы которых не обладали центром инверсии, ( $\text{CCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) позволили обнаружить наличие рассеянного света с двойной частотой  $2\omega$ .

Наблюдения Вейнберга [39] показали, что в этом процессе играют роль молекулярные взаимодействия, теоретически рассмотренные Келихом [40], а также Берсоном, Пао и Фришем [41]. Согласно этой теории в случае рассеяния во вторую гармонику, рассмотренного в электродипольном приближении, некогерентная часть рассеянного света зависит исключительно от тензора нелинейной восприимчивости  $b_{ijk}$ , который отличен от нуля только для молекул без центра инверсии [42], в то время как когерентная часть зависит, кроме того, от радиальных и угловых связей между молекулами [40, 43, 44].

2.2. *Трехфотонное рассеяние на жидкостях с центросимметричными молекулами.* Если рассеивающие молекулы в основном состоянии обладают

центра инверсии, то  $b_{ijk}=0$  и в электродипольном приближении некогерентное трехфотонное рассеяние не имеет места. Оно возможно, однако, в электроквадрупольном приближении [45], т. е. когда помимо электрического дипольного момента второго порядка имеется электрический квадрупольный член, возникающий, если принимается во внимание пространственная неоднородность поля:

$$D_i^{(2)}(\omega_3, \mathbf{r}) = 1/3 d_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1, \mathbf{r}) E_{kl}(\omega_2, \mathbf{r}), \quad (6)$$

где  $E_{kl}(\omega_2, \mathbf{r}) = \nabla_l E_k(\omega_2, \mathbf{r})$  — градиент электрического поля световой волны. Тензор четвертого ранга  $d_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2)$ , описывающий смешанные электрические дипольно-квадрупольные переходы, имеет ненулевые элементы в случае centrosимметричных молекул и даже атомов [4].

В описанном выше случае необходимо учитывать также электроквадрупольное излучение, обусловленное квадратичным откликом наведенного электрического квадрупольного момента:

$$Q_{ij}^{(2)}(\omega_3, \mathbf{r}) = q_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_k(\omega_1, \mathbf{r}) E_l(\omega_2, \mathbf{r}). \quad (7)$$

С общей точки зрения необходимо учитывать также электрические и магнитные переходы высших порядков [35, 46, 47], однако некогерентное рассеяние на переходах высшей мультипольности исключительно слабо и может наблюдаться лишь в атомных газах в окрестности резонанса.

Подробный анализ, выполненный Келихом [43], показал, что в достаточно плотных средах может иметь место когерентное трехфотонное рассеяние на связанных centrosимметричных молекулах, обладающих в основном состоянии центром инверсии (рис. 4). Здесь мы имеем кооперативное

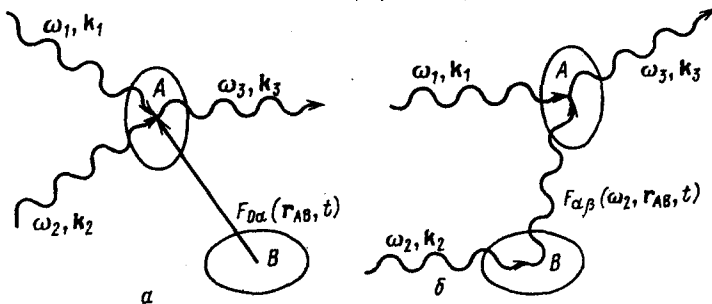


Рис. 4. Трехфотонное релеевское рассеяние на двух связанных молекулах:

*a* — электрическое поле  $F_{0\alpha}(r_{AB}, t)$  молекулы В лишает молекулу А центра инверсии, так что на ней становится возможным трехфотонное рассеяние (Келих, 1968, 1971—73 гг.); *б* — дипольный момент, наведенный на частоте  $\omega_2$  в молекуле В, обуславливает градиент электрического поля  $F_{\alpha\beta}(\omega_2, r_{AB}, t)$  на молекуле А, которая претерпевает электродипольно-квадрупольный переход и становится способной вызвать трехфотонное рассеяние (Самсон и Пасмантер, 1974, 1976 гг.).

рассеяние света, являющееся результатом того, что электрическое поле молекул  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ , флуктуирующее в пространстве и во времени, понижает симметрию молекул и вызывает временное объединение их в конгломераты, состоящие из двух, трех и более молекул и не имеющие центра инверсии [44].

Centrosимметричные молекулы не имеют дипольного момента в приближении, описываемом выражением (5), их момент определяется в следующем приближении:

$$D_i^{(3)}(\omega_3, \mathbf{r}) = c_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2, 0) E_j(\omega_1, \mathbf{r}) E_k(\omega_2, \mathbf{r}) F_l(\mathbf{r}, t), \quad (8)$$

где  $c_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2, 0)$  — тензор (четвертого ранга) нелинейной поляри-

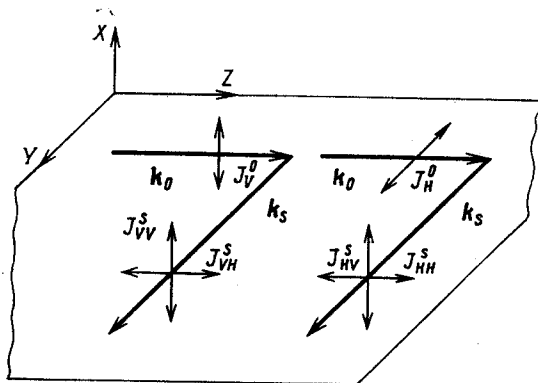
зуюмости третьего порядка, обладающий ненулевыми элементами при сферической симметрии [42]. Трехфотонное рассеяние, рассмотренное выше, наблюдалось Келихом, Лаланном и Мартином [48, 49] в  $CS_2$ ,  $C_6H_6$  и других жидкостях, состоящих из центросимметричных молекул. Схема определения интенсивности компонент с различной поляризацией приведена на рис. 5.

Из теории рассеяния во вторую гармонику следует, что деполяризационное отношение находится в интервале  $1/9-2/3$ :

$$\frac{1}{9} \leq D_V^{2\omega} \frac{I_{VH}^{2\omega}}{I_{VV}^{2\omega}} \leq \frac{2}{3},$$

где индексы  $V$  и  $H$  означают вертикальную и горизонтальную поляризации возбуждающего и рассеянного света, причем  $1/9$  относится к центросимметричным [43, 44] а  $2/3$  — к нецентросимметричным [38] молекулам. Приве-

Рис. 5. Геометрия 90-градусного рассеяния и определение интенсивности компонент рассеянного света при вертикальной ( $V$ ) и горизонтальной ( $H$ ) поляризациях падающего ( $0$ ) и рассеянного ( $s$ ) излучений.



денные в таблице данные показывают, что это приблизительное соотношение довольно хорошо выполняется в экспериментах Терхьюна и др. [37], Мэйкера [74] и Лаланна и др. [48, 49].

Недавние теоретические исследования Гелбарта [50] и Самсона и Пасмантера [47, 51] показали, что наблюдение трехфотонного рассеяния возможно также и в атомных жидкостях (при наличии по крайней мере тройных атомных конгломератов).

Как показано Лаланном и др. [52], исследования трехфотонного кооперативного рассеяния дают вполне реалистические значения для квадрупольного момента центросимметричных молекул. Полученные таким образом величины могут оказаться еще более удовлетворительными, если согласно предложению Пасмантера, Самсон и Бен-Рювена [47], включить в теоретический анализ следующий эффект (см. рис. 4):

$$D_i^{(2)}(\omega_3, \mathbf{r}) = \frac{1}{3} d_{ijkl}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1, \mathbf{r}) F_{kl}(\omega_2, \mathbf{r}, t). \quad (9)$$

Здесь  $F_{kl}(\omega_2, \mathbf{r}, t)$  — градиент электрического поля молекулы в присутствии электрического поля световой волны. Очевидно, что внутреннее электрическое поле в уравнениях (8) и (9) обусловлено прежде всего электрическими квадрупольными молекулами, хотя поля, наведенные более высокими электрическими моментами, например, гекса-, окту- и декаполями, также могут оказать свое влияние [49, 53].

В некоторых случаях, как показано Келихом, Козеровским и Лаланном [54], измерение трехфотонного рассеяния в газовых и жидких смесях может оказаться самым простым способом определения электрических мультиполей молекулы.

Многочисленными авторами выполнено исследование интенсивности трехфотонного рассеяния как функции угла наблюдения [40, 55], состояния поляризации [44] и статистических свойств поля излучения [56, 57]. Как показали Ожго и Келих [58], весьма общее и стройное описание состояния поляризации и угловой зависимости интенсивности трехфотонного рассеяния может быть получено методами коэффициентов Ракá. В частности, отсюда можно получить выражения для коэффициента обращения циркулярно поляризованного света [44, 59] (см. рис. 6).

2.3. Трехфотонное рассеяние в кристаллических средах. В жидкостях при нормальных условиях интенсивность когерентного трехфотонного рас-

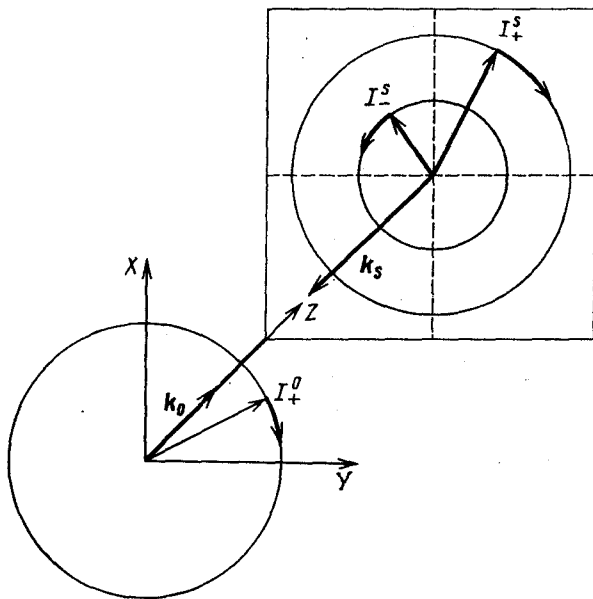
Экспериментальные значения деполаризационного отношения для линейного рассеяния ( $D_V^\omega$ ) и для рассеяния во вторую гармонику ( $D_V^{2\omega}$ ) в некоторых жидкостях

Жидкость	Точечная группа симметрии молекулы	$D_V^\omega$	$D_V^{2\omega}$	Автор, год, публикация
Вода (H <sub>2</sub> O)	C <sub>2v</sub>	0,057	0,116	Терхьюн, 1965 [37]
Четыреххлористый углерод (CCl <sub>4</sub> )	T <sub>d</sub>	0,02	0,345 0,51 0,45	Терхьюн, 1965 [37] Терхьюн, 1965 [37] Лалани, 1971 [48]
Хлороформ (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>3v</sub>	0,11	0,65	Мэйкер, 1970 [74]
Ацетонитрил (CH <sub>3</sub> CN)	C <sub>3v</sub>		0,10	Терхьюн, 1965 [37]
Диэтилэфир (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O)		0,038	0,16	Мэйкер, 1970 [74]
Метилциклогексан (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )	C <sub>s</sub>	0,058	0,10	Мэйкер, 1970 [74]
Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>3v</sub>	0,025	0,17	Мэйкер, 1970 [74]
n-пропанол (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)	C <sub>s</sub>	0,025	0,45	Мэйкер, 1970 [74]
Изопропанол (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)		0,02	0,21	Мэйкер, 1970 [74]
Циклогексан (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	D <sub>3d</sub>	0,025	0,12	Лалани, 1971 [48]
Тетрахлорэтилен (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	D <sub>2h</sub>		0,20	Лалани, 1971 [48]
Транс-1,2-дихлорэтилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>2h</sub>	0,25	0,24	Лалани, 1971 [48]
Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	D <sub>6h</sub>	0,27	0,17	Лалани, 1971 [48]
Сернистый углерод (CS <sub>2</sub> )	D <sub>∞h</sub>	0,48	0,21	Лалани, 1971 [48]

сеяния на связанных атомах или молекулах является весьма слабой, однако она может значительно усиливаться в окрестности критической точки, где имеет место критическая опалесценция — явление, исследованное Смолуховским. Впервые на это обратил внимание Лазерович [61], предположив, что в материи, находящейся в критическом состоянии, и в телах, испытывающих фазовый переход, могут наблюдаться довольно интенсивные процессы рассеяния во вторую гармонику. Этот новый тип рассеяния впервые наблюдался Френдом в поликристаллическом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре, близкой к температуре фазового перехода второго рода. Эти наблюдения дали ценную информацию относительно дальнего упорядочения в кристаллах типа  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [63]. Долино и др. [64, 65] впервые исследовали лазерное

Рис. 6. Коэффициент обращения циркулярно поляризованного света при рассеянии вперед ( $0^\circ$ ) и назад ( $180^\circ$ ):

$$R(0^\circ) = I_-^s / I_+^0, \quad R(180^\circ) = 1/R(0^\circ).$$



рассеяние во вторую гармонику на доменной структуре кристаллических ферроэлектриков типа триглицинсульфата. Иноу [66], а также Вейнман и Фойт [67] детально исследовали рассеяние во вторую гармонику в кристаллическом ферроэлектрике  $\text{NaNO}_2$ , обнаружив в нем простую ламинарную структуру.

2.4. *Четырех- и более фотонное рассеяние.* Четырехфотонное рассеяние на атомах и молекулах исследовалось Келихом [53] и Козеровским [68]. Четырехфотонный процесс менее чувствителен к типу симметрии центров рассеяния, чем вышеописанный трехфотонный процесс. Причина этого состоит в том, что в данном случае мы имеем дело с кубическим откликом на дипольный момент, наведенный на частоте  $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ ,

$$D_i^{(3)}(\omega_4, \mathbf{r}) = c_{ijkl}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1, \mathbf{r}) E_k(\omega_2, \mathbf{r}) E_l(\omega_3, \mathbf{r}), \quad (10)$$

описываемый тензором нелинейной поляризуемости третьего порядка, который имеет отличные от нуля элементы для молекул всех типов симметрии.

Поскольку, как и при двухфотонном рассеянии, в четырехфотонном процессе всегда присутствует некогерентно рассеянный свет, когерентное рассеяние [39], обусловленное атомными и молекулярными образованиями, играет здесь менее заметную роль, чем при трехфотонных процессах.

Различные вопросы многофотонного рассеяния обсуждались в работах Келиха и Козеровского [35, 56, 70, 71]. При рассмотрении многофотонных



процессов на анизотропных молекулах следует иметь в виду, что такие молекулы под действием электрического поля достаточно интенсивного лазерного пучка могут испытывать оптическую переориентацию, что заметно изменяет интенсивности наблюдаемого света [42, 72]. В случае резонансного многофотонного рассеяния необходимо также учитывать штарковское расщепление уровней квантовой системы [73].

### 3. Спектральные исследования процессов многофотонного рассеяния

Вышеописанные исследования интегрального нелинейного рассеяния заложили основу для проведения спектральных исследований процессов многофотонного рассеяния. Такие исследования являются источником данных о тончайших деталях структуры молекул и вообще динамической структуры материи, связанной с поступательным, вращательным и другими типами движения.

В последнее время благодаря методам спектроскопии с преобразованием частот [3, 5] удалось исследовать спектры деполаризованного релеевского рассеяния света, описываемого уравнением (1), где  $z$ -компонента тензора поляризуемости аксиально-симметричных молекул может быть записана в виде

$$a_{zz}^{\omega}(\theta_t) a^{\omega} P_0(\cos \theta_t) + \Delta a^{\omega} P_2(\cos \theta_t). \quad (1a)$$

Здесь  $a$  — средняя поляризуемость молекулы;  $\Delta a$  — анизотропия этой поляризуемости;  $P_n(\cos \theta_t)$  — полиномы Лежандра;  $\theta_t$  — угол между осью симметрии молекулы и направлением электрического поля.

Согласно уравнению (1a) в спектре релеевского рассеяния появляются лоренцовы линии, профиль которых описывается выражением:  $g_2(\Delta\omega) = 2\tau_2 / [1 + (\Delta\omega\tau_2)^2]$ , где  $\tau_2$  — время вращательной релаксации. В модели свободной диффузии время  $\tau_2$  связано с дебаевским диэлектрическим временем релаксации выражением  $3\tau_2 = \tau_D = \tau_1$ .

3.1. Упругое рассеяние в молекулярных жидкостях. Фундаментальная работа Мэйкера [74] положила начало теоретическим и экспериментальным исследованиям уширения спектров упругого рассеяния, обусловленного вращательным движением молекул упругости. Мэйкер представил тензор  $b_{ijk}$  из уравнения (5) в виде неприводимого сферического тензора и предположил справедливость модели свободной диффузии для молекул типа симметричного волчка. При этом, например, для осесимметричных молекул получается

$$b_{zzz}^{2\omega}(\theta_t) = b^{2\omega} P_1(\cos \theta_t) + \Delta b^{2\omega} P_3(\cos \theta_t), \quad (5a)$$

где  $b = 3/5(b_{333} + 2b_{113})$  и  $\Delta b = 2/5(b_{333} - b_{113})$ .

Из уравнения (5a) для  $b_{zzz}^{2\omega}$  и из аналогичных выражений для других компонент этого тензора следует, что спектральные линии трехфотонного рассеяния света описываются лоренцовыми функциями  $g_1(\Delta\omega)$  и  $g_3(\Delta\omega)$ , которые имеют следующий вид:

$$g_j(\Delta\omega) = 2\tau_j / [1 + (\Delta\omega\tau_j)^2], \quad (11)$$

где

$$\tau_j = [J(J+1)D_R]^{-1} \quad (12)$$

— вращательные времена релаксации;  $D_R$  — коэффициент вращательной диффузии;  $J$  — вращательное квантовое число.

Теория Мэйкера была распространена Алексевицем [75] на молекулы типа асимметричного волчка.

Теория Мэйкера [74] имеет дело только со спектральным распределением некогерентной части рассеяния света во вторую гармонику. Недавно

Александрович и Келих [76] исследовали уширение линий комбинационных линий трехфотонного рассеяния с учетом роли когерентной части, обусловленной связью поступательного и вращательного движений молекул в области ближнего порядка в жидкостях.

3.2. *Спектры трех-и более фотонного рассеяния.* Из спектральной теории трехфотонного рассеяния Александровича и Ожго [77, 78] следует, что форма линий рассеяния определяется лоренцовыми функциями  $g_2(\Delta\omega)$  и  $g_4(\Delta\omega)$ . Причиной этого является то, что компонента тензора нелинейной поляризуемости (10) для аксиально-симметричных молекул имеет вид

$$c_{zzzz}^{3\omega}(\theta_t) = c^{3\omega} P_0(\cos \theta_t) + \Delta c_1^{3\omega} P_2(\cos \theta_t) + \Delta c_2^{3\omega} P_4(\cos \theta_t).$$

Общая спектральная теория многофотонного рассеяния была предложена Келихом [79], показавшим, что некогерентная часть вертикально поляризованной компоненты интенсивности для четных и нечетных гармоник соответственно ( $n=1, 2, \dots$ ) имеет вид

$$I_{VV}^{(2n-1)}(\Delta\omega) = C [(2n-1)\omega]^4 I_V^{2n-1} \sum_{J=0}^n A_J^{(2n-1)\omega} g_{2J}(\Delta\omega, k), \quad (13)$$

$$I_{VV}^{(2n)}(\Delta\omega) = C (2n\omega)^4 I_V^{2n} \sum_{J=0}^n B_J^{2n\omega} g_{2J+1}(\Delta\omega, k), \quad (14)$$

где лоренцев фактор имеет вид

$$g_J(\Delta\omega, k) = \frac{1/\tau_T + 1/\tau_J}{(\Delta\omega)^2 + (1/\tau_T + 1/\tau_J)^2}, \quad (15)$$

а

$$\tau_T = (k^2 D_T)^{-1} \quad (16)$$

— время поступательной релаксации;  $D_T$  — коэффициент поступательной диффузии;  $k$  — модуль волнового вектора.

3.3. *Многофотонные комбинационные спектры газов и жидкостей.* Квантовомеханическая теория двухфотонного комбинационного рассеяния Крамерса — Гейзенберга дает тензор линейной поляризуемости молекулы в виде

$$a_{ij}^{ac}(-\omega_2, \omega_1) = \frac{1}{n} \sum_c \left( \frac{\langle a | p_i | c \rangle \langle c | p_j | b \rangle}{\omega_{cb} + \omega_1 + i\Gamma_{cb}} + \frac{\langle a | p_j | c \rangle \langle c | p_i | b \rangle}{\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca}} \right), \quad (17)$$

где  $p_i$  — компоненты оператора электрического дипольного момента;  $\omega_{ca}$  — частота перехода из квантового состояния  $a$  в квантовое состояние  $c$ ;  $\Gamma_{ca}^-$  — время жизни возбужденного состояния.

Общее квантовомеханическое обоснование теории неупругого трех- и четырехфотонного рассеяния дано Келихом [80] и Лонгом и Стэнтоном [81]. Правила отбора для этих процессов отличаются от правил отбора для ИК и обычного (двухфотонного) комбинационного рассеяния. Правила отбора для колебательных переходов при трехфотонном комбинационном рассеянии для всех точечных групп симметрии исследовались в работах Ли [82] и Цывина, Рауха и Дециуса [83]. Колебательные правила отбора для процессов четырехфотонного рассеяния обсуждались в работах Иевлевой и Карагодовой [84], Ожго [85], а также Кристи и Локвуда [86]. Правила отбора для рассеяния на вращательных переходах рассматривались Стэнтоном [87] для трехфотонного и Ожго [78, 88] для четырехфотонного рассеяния.

В электродипольном приближении трех- и четырехфотонное комбинационные рассеяние вполне удовлетворительно описывается уравнениями

(5) и (10), если тензоры нелинейной поляризуемости, появляющиеся в них, представлены в виде, соответствующем квантовому переходу  $a \rightarrow b$ ; во втором и третьем приближении теории возмущений мы получаем

$$b_{ijk}^{ab}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{cd} \left\{ \frac{\langle a | p_i | c \rangle \langle c | p_j | d \rangle \langle d | p_k | b \rangle}{(\omega_{cb} + \omega_1 + \omega_2 + i\Gamma_{cb})(\omega_{db} + \omega_2 + i\Gamma_{db})} + \frac{\langle a | p_j | c \rangle \langle c | p_i | d \rangle \langle d | p_k | b \rangle}{(\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca})(\omega_{db} + \omega_2 + i\Gamma_{db})} + \frac{\langle a | p_i | c \rangle \langle c | p_k | d \rangle \langle d | p_l | b \rangle}{(\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca})(\omega_{da} - \omega_1 - \omega_2 + i\Gamma_{da})} \right\}, \quad (18)$$

$$c_{ijkl}^{ab}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{cde} \left\{ \frac{\langle a | p_i | c \rangle \langle c | p_j | d \rangle \langle d | p_k | e \rangle \langle e | p_l | b \rangle}{(\omega_{cb} + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + i\Gamma_{cb})(\omega_{db} + \omega_2 + \omega_3 + i\Gamma_{db})(\omega_{eb} + \omega_3 + i\Gamma_{eb})} + \frac{\langle a | p_j | c \rangle \langle c | p_i | d \rangle \langle d | p_k | e \rangle \langle e | p_l | b \rangle}{(\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca})(\omega_{db} + \omega_2 + \omega_3 + i\Gamma_{db})(\omega_{eb} + \omega_3 + i\Gamma_{eb})} + \frac{\langle a | p_j | c \rangle \langle c | p_k | d \rangle \langle d | p_l | e \rangle \langle e | p_l | b \rangle}{(\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca})(\omega_{da} - \omega_1 - \omega_2 + i\Gamma_{da})(\omega_{eb} + \omega_3 + i\Gamma_{eb})} + \frac{\langle a | p_j | c \rangle \langle c | p_k | d \rangle \langle d | p_l | e \rangle \langle e | p_l | b \rangle}{(\omega_{ca} - \omega_1 + i\Gamma_{ca})(\omega_{da} - \omega_1 - \omega_2 - i\Gamma_{da})(\omega_{ea} - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 + i\Gamma_{ea})} \right\}. \quad (19)$$

Тензоры нелинейной поляризуемости (18) и (19) должны быть приведены к симметричному виду, чтобы они содержали то же число компонент элементов, что и фейнмановские диаграммы, возможные в рассматриваемом многофотонном процессе (рис. 7).

Мэйкер [89] первым рассчитал интенсивности вращательных линий, расположенных в окрестности частоты  $2\omega$ , для тетраэдрических молекул и использовал эти данные для интерпретации спектров, полученных им на

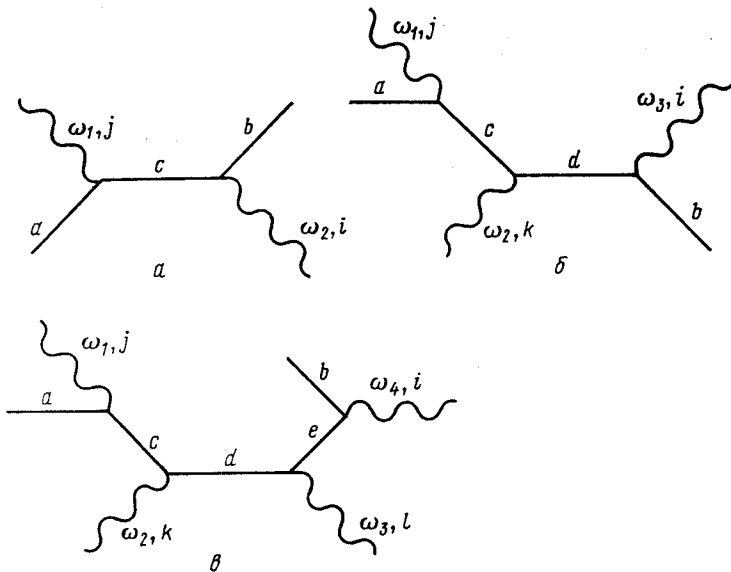


Рис. 7. Диаграммы Фейнмана для двух- (а), трех- (б) и четырехфотонных (в) процессов: а — две (=2!) диаграммы в результате перестановок частот  $\omega_1$  и  $\omega_2$ ; б — шесть (=3!) диаграмм в результате перестановок частот  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $\omega_3$ ; в — 24 (=4!) диаграммы в результате перестановок частот  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  и  $\omega_4$ .

сжатом метане. Теория вращательного комбинационного рассеяния света аксиально-симметричными молекулами была разработана Банцевичем, Келихом и Ожго [90—92] в электродипольном приближении и использована для описания двухфотонного комбинационного рассеяния [93, 94]. Банцевич и др. [91] показали, что форма вращательного двухфотонного спектра сильно зависит от величины и знака компонент тензора нелинейной поляризуемости  $b_{ijk}$ . Влияние состояния (типа) поляризации лазерного пучка на процесс вращательного трехфотонного рассеяния в газах исследовалось Ожго и Келихом [58] и Ильинскими и Таранухиным [95, 96] для случая резонансного возбуждения в ИК области.

Терхьюн и др. [37] впервые обнаружили неупругое трехфотонное рассеяние в воде. Дальнейший прогресс исследований в этом направлении стал возможен благодаря разработке совершенной экспериментальной техники, использующей многоканальные спектрометры, что позволило резко сократить время, необходимое для получения полных нелинейных комбинационных спектров [97—100]. Недавно Френч и Лонг [100] создали сложный многоцелевой управляемый ЭВМ спектрометр, на котором они смогли воспроизвести трехфотонные комбинационные спектры воды, и, кроме того, записать такие же спектры  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . На таком же многоканальном приборе сотрудники Лонга [101] получили спектры трехфотонного комбинационного рассеяния в целом семействе жидких галогенидов элементов IV группы: в хлорметанах ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), бромметанах ( $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ) и тетрахлоридах ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ).

Келих [80] и Лонг и Стэнтон [81] распространили плачековскую теорию линейной поляризуемости [29] на случай нелинейных вариаций поляризуемости, обусловленных линейными и нелинейными колебаниями молекул. Нелинейные поляризуемости и соответствующие колебательные правила отбора в спиральных молекулах полимеров исследовались Петиколасом и др. [102, 103]. Работа Стэнтона [104] посвящена описанию различных состояний поляризации (круговая, эллиптическая и т. п.) при трехфотонном комбинационном рассеянии. Лонг и Стэнтон [81], а еще раньше Ахманов и Клышко [105] обратили внимание на возможность значительного увеличения интенсивности линий трехфотонного комбинационного рассеяния при приближении к резонансу. Так, согласно Лонгу и Стэнтону [81] при наличии хотя бы одного резонанса (например, на частоте  $\omega$  или  $2\omega$ ) это увеличение может достигать шести порядков по величине, а наличие двойного резонанса (на частотах  $\omega$  и  $2\omega$  одновременно) может поднять этот фактор до  $10^{12}$ . Эти результаты очевидным образом следуют из выражения (18) при  $\omega_1 = \omega_2$ .

Алексевич и др. [106] с помощью неприводимых сферических тензоров и модели вращательного броуновского движения разработали теорию формы спектральной линии трехфотонного комбинационного рассеяния в жидкостях. Эта теория недавно была распространена Келихом, Козеровским и Ожго [107] на многофотонные комбинационные процессы в молекулярных жидкостях.

Вердие и др. [108] получили спектры упругого и неупругого трехфотонного рассеяния в газах (метане, этане и этилене). Петерсон продолжил эти исследования на других газах (гексафлюорэтан,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ). Представляется весьма интересным исследовать уширение спектральных линий трехфотонного комбинационного рассеяния, обусловленное столкновениями атомов (молекул) в газовой фазе. Подобная теория для двух- и трехфотонного обусловленного соударениями запрещенного комбинационного рассеяния в газах недавно обсуждалась Самсоном и Бен-Рювенем [110].

3.4. Многофотонные комбинационные спектры в кристаллах. Уже Терхьюн и др. [37] в своей пионерской работе наблюдали вращательное

рассеяние комбинационного в плавленом кварце, используя многоканальный спектрограф, Сэвидж и Мэйкер [109] обнаружили спектры трехфотонного комбинационного рассеяния в хлориде аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Детальное исследование этих спектров  $\text{NH}_4\text{Cl}$  было выполнено позднее Дайном и др. [101]. Недавно Фойт и Нойман [110, 111] с помощью одноканальной методики получили спектры трехфотонного комбинационного рассеяния в кристалле  $\text{CsJ}$ . Следует заметить, что еще раньше, изучая спектры алмаза, Ю и Альфано [99] наблюдали не только трехфотонное, но и, сверх того, четырехфотонное комбинационное рассеяние.

Стрижевский и Обуховский [112] предложили микроскопическую теорию трехфотонного комбинационного рассеяния на поляритонах в кристаллах типа  $\text{GaP}$ ,  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnO}$ . Иха и Ву [113] рассматривали правила отбора для нелинейного рассеяния в кристаллах в случае, когда два фотона поглощаются и один фотон рождается или поглощается. Кроме того, они расширили границы применимости теории нелинейной поляризуемости второго порядка, основанной на линейной теории Борна и Брэдбэрна [114]. Недавно Заворотнев и Овандер [115] сделали попытку использовать поляритонную теорию для расчета трехфотонного комбинационного рассеяния в центросимметричных молекулярных кристаллах. Продолжая упоминанную выше работу Ю и Альфано [99], Баневич, Келих и Ожго [116] недавно исследовали трех- и четырехфотонное электродипольное и квадрупольное комбинационное рассеяния в кристаллах симметрии  $O_h$ .

**3.5. Трехфотонное рассеяние в растворах.** В соответствии с теоретическим предсказанием [54], Лаланн и др. [117] впервые наблюдали трехфотонное упругое рассеяние в растворах  $\text{CCl}_4\text{—C}_6\text{H}_{12}$ . Эти результаты особенно интересны потому, что в  $\text{CCl}_4$  в принципе наблюдается только некогерентное трехфотонное рассеяние, в то время как  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  дает исключительно когерентное рассеяние на связанных молекулах. Совсем недавно Шмидт и Шроттер [118] сообщили о наблюдении комбинационных спектров трехфотонного рассеяния в растворах  $\text{CCl}_4\text{—C}_2\text{Cl}_4$ .

#### 4. Стохастическая теория многофотонного рассеяния в молекулярных жидкостях и газах

В волновой зоне в точке наблюдения  $R$  и в момент времени  $t$  вектор электромагнитного поля света, рассеянного  $N$  связанными молекулами в объеме  $V$ , записывается в виде

$$\begin{aligned} E_s(\mathbf{R}, t) &= \frac{1}{c_0^2 R} \left\{ \mathbf{s} \times \left[ \mathbf{s} \times \sum_{p=1}^N \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{Z}(t - R_p/c) \right] \right\}, \\ H_s(\mathbf{R}, t) &= -\frac{1}{c_0^2 R} \left\{ \mathbf{s} \times \sum_{p=1}^N \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{Z}(t - R_p/c) \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $R_p$  — расстояние от центра  $\mathbf{r}_p$  молекулы до точки наблюдения. Оно определяется из выражения

$$R_p = |\mathbf{R} - \mathbf{r}_p| \approx R - \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_p + \dots, \quad (21)$$

где  $\mathbf{s}$  — единичный вектор в направлении распространения рассеянного света;  $\mathbf{R} = \mathbf{s}R$ .

В общем случае вектор Герца  $\mathbf{Z}$  дается разложением по мультиполям [35]

$$\mathbf{Z}(t - R_p/c) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)!! c_0^{k-1}} \mathbf{s}^{k-1} [k-1] \times$$

$$\times \left[ \frac{d^{k-1}}{dt^{k-1}} \mathbf{M}_e^{(k)}(t - R_p/c) - s \times \frac{d^k}{dt^k} \mathbf{M}_m^{(k)}(t - R_p/c) \right], \quad (22)$$

где  $\mathbf{M}_e^{(k)}$  и  $\mathbf{M}_m^{(k)}$  — тензоры  $k$ -го ранга, описывающие  $2^k$  полные электрические и магнитные моменты.

Из выражений (20) следует, что усредненный вектор Пойнтинга рассеянной волны

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{c_0 s}{4\pi R^2} (\delta_{ij} - s_i s_j) I_{ij}^s(t), \quad (23)$$

где введенный нами тензор интенсивности рассеянного света

$$I_{ij}^s(t) = c_0^{-4} \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \ddot{Z}_i(t + t - R_p/c) \ddot{Z}_j(t - R_q/c) \right\rangle. \quad (24)$$

Согласно теореме Винера — Хинчина для стохастических процессов тензор спектральной плотности рассеянного света имеет вид

$$S_{ij}(\omega_s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{ij}^s(t) \exp(i\omega_s t) dt. \quad (25)$$

Для того чтобы исследовать тензор интенсивности рассеянного света (24), нам необходимо знать аналитическое выражение зависимости вектора Герца от напряженности электрического поля рассеянной световой волны

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_p, t) = \mathbf{E}(\omega, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_p - \omega_0 t)], \quad (26)$$

а также зависящую от времени функцию распределения, к которым должно быть применено упомянутое выше статистическое усреднение.

Последнюю операцию можно провести с помощью функции распределения типа Ван-Хова [119]:

$$G(\boldsymbol{\tau}, t) = G_s[\boldsymbol{\tau}_p(t), \boldsymbol{\tau}_p(0)] + G_c[\boldsymbol{\tau}_p(t), \boldsymbol{\tau}_q(0)]. \quad (27)$$

В нашем рассмотрении  $\boldsymbol{\tau}$  имеет смысл набора переменных, определяющих конфигурацию молекулы, т. е. ее положение  $\mathbf{r}$  и ориентацию  $\Omega$ .

Функцию  $G_s[\boldsymbol{\tau}_p(t), \boldsymbol{\tau}_p(0)]$  мы определим как собственную пространственно-временную корреляционную функцию, определяющую плотность вероятности обнаружения молекулы  $p$  в конфигурации  $\boldsymbol{\tau}_p(t)$  в момент времени  $t$ , если в исходный момент времени  $t=0$  ее конфигурация была  $\boldsymbol{\tau}_p(0)$ . Функция  $G_c[\boldsymbol{\tau}_p(t), \boldsymbol{\tau}_q(0)]$  есть функция взаимной корреляции двух молекул и определяет плотность вероятности нахождения молекулы  $p$  в конфигурации  $\boldsymbol{\tau}_p(t)$  в момент времени  $t$ , если какая-то другая молекула  $q$  имела конфигурацию  $\boldsymbol{\tau}_q(0)$  в момент времени  $t=0$ .

В случае  $p=q$  тензор (24) определяет некогерентное рассеяние света системой, состоящей из  $N$  статистически независимых молекул, и уравнение (27) принимает вид

$$I_{ij}^{\text{HK}}(t) = \frac{\rho}{\Omega_0 c_0^4} \int \int \ddot{Z}_i(t + t' - R_p/c) \ddot{Z}_j^*(t' - R_p/c) \times G_s[\boldsymbol{\tau}_p(t + t'), \boldsymbol{\tau}_p(t')] d\boldsymbol{\tau}_p(t + t') d\boldsymbol{\tau}_p(t'), \quad (28)$$

где  $\rho = N/V$  — число молекул в единице объема.

Часть тензора (24), в которой  $p \neq q$  определяет когерентное рассеяние света статистически связанными молекулами. В приближении бинарных (попарных) связей мы согласно (27) имеем

$$Z_i(t) = \frac{\rho^2}{\Omega_0 c_0^4} \int \int \ddot{Z}_i(t+t'-R_p/c) \ddot{Z}_j^*(t'-R_q/c) \times G_c[\tau_p(t+t'), \tau_p(t')] d\tau_p(t+t') d\tau_q(t') \quad (29)$$

4.1. *Некогерентное упругое рассеяние.* Корреляционная функция  $G_s(\tau, t)$  удовлетворяет интегральному уравнению Смолуховского [120] для вероятности временных переходов в марковских процессах. При определенных предположениях относительно функции распределения вероятности решение интегрального уравнения Смолуховского сводится к решению уравнений Эйнштейна — Фоккера, описывающего эволюцию стохастических марковских процессов во времени. Частным случаем уравнения Эйнштейна — Фоккера является уравнение свободной диффузии. Уравнение Эйнштейна — Фоккера позволяет нам получить собственную корреляционную функцию в аналитической форме:

$$\frac{\partial G_s(\tau, t)}{\partial t} = D_{ij} \nabla_i \nabla_j G_s(\tau, t), \quad (30)$$

где  $D_{ij}$  — тензор свободной диффузии.

Далее, предположив для простоты статистическую независимость поступательных и вращательных движений молекулы, т. е. что

$$G_s(\tau, t) = G_T(\tau, t) G_R(\Omega, t), \quad (31)$$

получим для радиальной собственной корреляционной функции решение Смолуховского [120]:

$$G_T(\tau, t) = \frac{1}{(4\pi D_T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D_T t}\right), \quad (32)$$

где  $D_T$  — коэффициент поступательной диффузии.

Угловая собственная корреляционная функция может быть получена из уравнения диффузии (30) с помощью теории углового момента [122, 123] разложением по функциям Вигнера

$$G_R(\Omega, t) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K, M, M'} f_{M, M'}^J(t) D_{KM}^J(\Omega_t) D_{KM'}^J(\Omega_0), \quad (33)$$

где, в частности, для молекул типа симметричного волчка

$$f_{M M'}^J(t) = \delta_{M M'} \exp(-t/\tau_{JM}). \quad (34)$$

Входящее в (34) время вращательной релаксации

$$\tau_{JM} = [J(J+1)D_{11}^R + M^2(D_{33}^R - D_{11}^R)]^{-1} \quad (35)$$

для молекул типа сферического волчка, у которых  $D_{11}^R = D_{33}^R = D_R$ , сводится к выражению (12).

Теперь нам надо определить выражение для вектора Герца. Ограничимся для простоты электродипольным приближением. Из (21) и (26) в отсутствие связей между молекулами имеем

$$Z_i(t - R_p/c) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2^{n-1} n!} a_{ii_1 \dots i_n}^{n\omega_0}[\Omega_p(t)] E_{i_1}(\omega_0, \mathbf{k}_0) \dots E_{i_n}(\omega_0, \mathbf{k}_0) \times \exp\{-i[n\omega_0 t + \Delta \mathbf{k} \mathbf{r}_p(t)]\}, \quad (36)$$

где

$$|\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{k}_n - n\mathbf{k}_0| = [(k_n - nk_0)^2 + 4nk_n k_0 \sin^2(\theta_n/2)]^{1/2}. \quad (37)$$

В уравнении (36) тензор  $(n+1)$ -ранга  $a_{ii_1 \dots i_n}^{n\omega_0}[\Omega_p(t)]$  опреде-

ляет на частоте  $n\omega$  величину поляризуемость  $n$ -го порядка молекулы  $p$ , имеющей в момент времени  $t$  ориентацию  $\Omega_p(t)$ .

Подставляя (36) в (28), получим тензор некогерентного рассеяния

$$I_{ij}^{\text{HK}}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} I_{ij}^{\text{HK}}(n\omega_0, t), \quad (38)$$

где рассеянная в  $n$ -ю гармонику компонента (соответствующая  $(n+1)$ -фотонному рассеянию) имеет вид

$$I_{ij}^{\text{HK}}(n\omega_0, t) = \frac{\rho \exp(-in\omega_0 t)}{(2^{n-1}n!)^2 \Omega_0} \left(\frac{n\omega_0}{c_0}\right)^4 \iint a_{ii_1 \dots i_n}^{n\omega_0} \times \\ \times [\Omega_p(t+t')] a_{j_1 \dots j_n}^{n\omega_0*} [\Omega_p(t')] E_{i_1}(\omega_0, \mathbf{k}_0) E_{j_1}^*(\omega_0, \mathbf{k}_0) \dots E_{i_n}(\omega_0, \mathbf{k}_0) \times \\ \times E_{j_n}^*(\omega_0, \mathbf{k}_0) \exp[-i\Delta\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_p(t+t') - \mathbf{r}_p(t')]] \times \\ \times G_s[\boldsymbol{\tau}_p(t+t'), \boldsymbol{\tau}_p(t')] d\boldsymbol{\tau}_p(t+t') d\boldsymbol{\tau}_p(t'). \quad (39)$$

Поскольку, как это очевидно из уравнения (33), угловая часть собственной корреляционной функции выражена в предыдущей формуле в сферических координатах, декартов тензор  $a_{ii_1 \dots i_n}^{n\omega_0}(\Omega)$  (в лабораторной системе отсчета) также должен быть записан в сферическом представлении

$$a_{ii_1 \dots i_n}^{n\omega_0}(\Omega) = \sum_{J, K, M} c_{in}^{JK} D_{KM}^J(\Omega) a_M^J(n\omega_0), \quad (40)$$

где  $c_{in}^{JK}$  — коэффициенты преобразования от декартовой к сферической системе координат;  $a_M^J(n\omega_0)$  —  $M$ -я компонента сферического тензора  $J$ -го ранга, описывающего поляризуемость  $n$ -го порядка в молекулярной системе координат.

Подставив (31) — (34) и (40) в уравнение (39) и учтя, что

$$\int D_{KM}^J(\Omega) D_{K'M'}^{J'}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2J+1} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \delta_{KK'},$$

получим [56]

$$I_{ij}^{\text{HK}}(n\omega_0, t) = N \left(\frac{n\omega_0}{c_0}\right)^4 I^{(n)} \exp[-(in\omega_0 + \tau_T^{-1})t] \times \\ \times \sum_{J, K, M} \frac{1}{2J+1} c_{in}^{JK} c_{jn}^{JK*} |a_M^J(n\omega_0)|^2 \exp(-\tau_{JM}^{-1}t), \quad (41)$$

где

$$I^{(n)} = \frac{1}{2^{n-1}n!)^2} \langle E_{i_1}(\omega_0, \mathbf{k}_0) E_{i_1}^*(\omega_0, \mathbf{k}_0) \dots E_{i_n}(\omega_0, \mathbf{k}_0) E_{i_n}^*(\omega_0, \mathbf{k}_0) \rangle. \quad (42)$$

Подставляя выражение (41) в теорему Винера — Хинчина (25), мы окончательно получаем

$$S_{ij}^{\text{HK}}(\Delta\omega_n) = N \left(\frac{n\omega_0}{c_0}\right)^4 I^{(n)} \sum_{J, K, M} \frac{1}{2J+1} c_{in}^{JK} c_{jn}^{JK*} |\bar{a}_M^J(n\omega_0)|^2 g_{JM}(\Delta\omega_n, k), \quad (43)$$

где обобщенная функция Лоренца

$$g_{JM}(\Delta\omega_n, k) = \frac{\tau_T^{-1} + \tau_{JM}^{-1}}{(\Delta\omega_n)^2 + (\tau_T^{-1} + \tau_{JM}^{-1})^2}. \quad (44)$$

Уравнения (41) и (43) при  $n=1, 2, 3$  дают хорошо известные результаты [4, 28].



Аналогичным образом, используя уравнения (22) и (23), можно считать, что эффект электрических и магнитных мультиполей в рассеянии света от атомных и молекулярных систем.

**4.2. Когерентное упругое рассеяние.** Выше для получения пространственно-временной корреляционной функции в аналитической форме использовались диффузия [124]. Точно так же мы могли бы найти решения для других моделей, например моделей  $M$ - и  $J$ -диффузии [125] или для модели вращательных блужданий [126]. Тем не менее, сейчас, определяя угловую часть корреляционной функции (27), мы снова воспользуемся моделью Дебая. Для этого будем исходить из предположения, что приближение Вайнъярда [127] для радиальной корреляционной функции  $G_c(r, t)$  справедливо и для ее угловой части

$$G_c[\tau_p(t), \tau_q(0)] = (8\pi^2)^{-1} \int g^{(2)}[\tau_p(0), \tau_q(0)] G_s[\tau_p(t), \tau_p(0)] d\tau_p(0). \quad (45)$$

Это эквивалентно утверждению, что пространственно-временная корреляционная функция двух молекул может быть приближенно представлена как свертка стационарной бинарной функции  $g^{(2)}[\tau_p(0), \tau_q(0)]$  и собственной пространственно-временной корреляционной функции  $G_s[\tau_p(t), \tau_p(0)]$ , даваемой выражением (31).

Итак, имея первое приближение для вектора Герца в виде (36) и приближение (45), мы можем без труда рассчитать тензор интенсивности рассеянного света для когерентного рассеяния (29). Такие расчеты были выполнены Банцевичем [128], приводить их мы не будем. Следует, однако, подчеркнуть следующее: имея дело с системами, допускающими объединение молекул в связанные группы, необходимо в выражении (36) иметь в виду различие между электрическим полем вне рассеивающего образца и электрическим полем внутри него. Это приводит к тому, что в правой части выражения (36) появляется следующий «макроскопический» множитель:

$$\frac{\varepsilon(n\omega_0) + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} \left[ \frac{\varepsilon(\omega_0) + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} \right]^n, \quad (46)$$

где  $\varepsilon(n\omega_0)$  и  $\varepsilon(\omega_0)$  — диэлектрическая проницаемость сферического рассеивающего образца на частотах  $n\omega_0$  и  $\omega_0$  соответственно;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость среды вне образца.

Помимо введения макроскопической поправки (46) в уравнении (36) необходимо заменить тензор нелинейной поляризуемости изолированной молекулы  $a_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0}[\tau_p(t)]$  тензором эффективной поляризуемости [79]

$$\begin{aligned} A_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0}[\mathbf{r}_p(t), \Omega_p(t)] = & a_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0}[\Omega_p(t)] + b_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0} : \alpha[\Omega_p(t)] F_\alpha[\mathbf{r}_p(t)] + \\ & + \frac{1}{2} c_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0} : \alpha\beta[\Omega_p(t)] F_\alpha[\mathbf{r}_p(t)] F_\beta(\mathbf{r}_p, t) + \\ & + \frac{1}{3} d_{i_1 \dots i_n}^{n\omega_0} : \alpha\beta[\Omega_p(t)] F_{\alpha\beta}[\mathbf{r}_p(t)] + \dots \end{aligned} \quad (47)$$

Благодаря этой процедуре наша теория учитывает изменения нелинейных восприимчивостей, обусловленные электрическими полями молекул и их градиентами  $F_{\alpha\beta}[\mathbf{r}_p(t)]$  [53]. Более того, разложение (47) позволяет рассмотреть члены высших порядков, связанные с пространственным перераспределением молекул [129, 130]. Решение проблемы, сформулированной выше в самом общем виде, встречает очень большие трудности. Тем не менее проблема может быть уверенно решена для некоторых весьма специфических моделей [76, 128].

**4.3. Некогерентное неупругое рассеяние.** В случае неупругих процессов рассеяния вполне правомерно рассмотрение только некогерентного рассеяния, поскольку когерентная часть комбинационно-рассеянного света пре-

небрежно можно по сравнению с некогерентной частью. Это обусловлено тем фактом, что во вполне удовлетворительном приближении нормальные колебания отдельных молекул являются статистически независимыми. Следовательно, исследование формы линии нелинейных комбинационных процессов рассеяния дает информацию о движении отдельных молекул жидкости, что во время как нелинейное релеевское рассеяние в жидкости: обладающее значительной когерентной компонентой (29), является существенным источником информации о движениях связанных молекул.

Таким образом, заменяя в уравнении (41)  $n\omega_0$  на  $n\omega_0 \pm \omega_m$  и разлагая тензор нелинейной поляризуемости  $a'_M(n\omega_0)$  в ряд по степеням нормальных координат  $Q_m(t)$  в виде

$$a'_M [n\omega_0, Q(t)] = a'_M(n\omega_0) + \sum_m \left\{ \frac{\partial a'_M [n\omega_0, Q(t)]}{\partial Q_m(t)} \right\}_0 Q_m(t) + \dots, \quad (48)$$

получаем тензор интенсивности многофотонного комбинационного рассеяния

$$I_{JK}^{(n)}(n\omega_0 \pm \omega_m, t) = N \left( \frac{n\omega_0 \pm \omega_m}{c_0} \right)^4 I^{(n)} \exp[-(in\omega_0 + \tau_T^{-1})t] \times \\ \times \sum_{J, K, M} \frac{1}{2j+1} c_{in}^{JK} c_{jn}^{JK*} \left| \frac{\partial a'_M [n\omega_0, Q(t)]}{\partial Q_m} Q_m(t') \right|^2 C_m(t) \exp(-\tau_{JM}^{-1}t). \quad (49)$$

Здесь мы ввели нормализованную колебательную функцию автокорреляции

$$C_m(t) = \frac{\langle Q_m(t+t') Q_m^*(t') \rangle_{\text{кол}}}{\langle |Q_m(t')|^2 \rangle_{\text{кол}}}. \quad (50)$$

Для каждого конкретного случая тензор (49) может быть упрощен, и, будучи подставлен в уравнение (25), позволит вычислить тензор спектральной плотности [107].

Предыдущее рассмотрение показало, что спектры многофотонных комбинационных процессов позволяют нам последовательно определять релаксационные времена  $\tau_{JM}$ . Из них только  $\tau_{10}$  и  $\tau_{20}$  могут быть определены диэлектрическими [124] и электрооптическими [131] методами.

## 5. Значение и перспективы многофотонной спектроскопии молекул

Методы многофотонной спектроскопии являются в настоящее время мощным средством изучения как нелинейно-оптических свойств атомов и молекул, так и динамической структуры газообразных, жидких и твердых сред. Значения нелинейной поляризуемости атомов и молекул, полученные из измерений некогерентного многофотонного рассеяния света, могут сравниваться с данными, полученными другими методами нелинейной оптики [132—134], а также с рассчитанными методами квантовой механики [135—137]. С другой стороны, исследования когерентного многофотонного рассеяния дают дополнительную информацию о двух-, трех- и более частичных радиальных и угловых корреляционных функциях, роль которых в нелинейных электрооптических явлениях весьма значительна [138].

Статистические флуктуационные процессы вообще очень сильно влияют на многофотонное рассеяние, в некоторых случаях даже являясь его единственным источником (например, в случае кооперативного трехфотонного рассеяния). Все большее значение приобретают исследования нелинейного

рассеяния на неоднородностях вблизи критической точки при фазовых переходах в твердых телах и на доменной структуре ферроэлектриков [27]. Следует иметь в виду, что полное описание процессов многофотонного рассеяния должно учитывать как статистику среды, так и статистику поля излучения.

Особенно важное значение имеет тот факт, что правила отбора для неупругих трех- и более фотонных процессов рассеяния отличаются от хорошо известных правил отбора для поглощения в ИК и обычном двухфотонном рассеяниях. Это позволяет наблюдать большое число новых линий, запрещенных в линейной молекулярной спектроскопии. Интенсивность этих новых линий зависит, с одной стороны, от типа симметрии рассеивающего образца и, с другой стороны, от состояния поляризации падающей световой волны (особенно сильно — для случая циркулярной поляризации) и направления наблюдения рассеянного света. Если интенсивность падающего пучка достаточно велика, его электрическое поле может вызвать переориентацию молекул, оказывая сильное влияние на интенсивности спектральных линий рассеянного света [139, 140].

Дальнейший прогресс лазерной техники нелинейного смешения частот очевидным образом приведет к экспериментальному обнаружению новых эффектов рассеяния высших порядков, рассмотренных в данной статье. Такие исследования позволят разобраться в тонких деталях молекулярной структуры лучше, чем это было возможно с помощью методов линейной спектроскопии. Более того, теперь мы, наконец, имеем возможность эффективного исследования динамической структуры материи, связанной с поступательными, вращательными, перераспределительными и другими кооперативными процессами, что позволит, в свою очередь, разработать единый подход к излучению стохастических свойств материи и статистике фотонов. Результаты исследования многофотонных процессов рассеяния представляют собой существенное дополнение к обширному материалу, накопленному при изучении других нелинейно-оптических явлений.

1. И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
2. С. А. Ахманов, А. С. Чиркин. Статистические явления в нелинейной оптике. М., Изд-во МГУ, 1971.
3. B. Chu. *Laser Light Scattering*. New York, Academic Press, 1974.
4. S. Kielich. *Optyka Molekularna Nieliniowa*, PWN, Warszawa—Poznan, 1977.
5. H. Z. Cummins. *Proc. Int. Sch. E. Fermi*, 42, 247 (1967).
6. W. L. Peticolas. *Adv. Polymer Sci.*, 9, 285 (1972).
7. P. A. Fleury, J. P. Boon. *Adv. Chem. Phys.*, 24, 1 (1973).
8. W. M. Gelbart. *Adv. Chem. Phys.*, 25, 1 (1974).
9. B. J. Verbe, R. Pecora. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 25, 233 (1974).
10. В. С. Вихренко. *УФН*, 113, 627 (1974).
11. H. F. P. Klaar, P. Lallemand. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 26, 59 (1975).
12. N. Bloembergen. *Amer. J. Phys.*, 35, 989 (1967).
13. В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский. *УФН*, 98, 441 (1969).
14. Б. Я. Зельдович, И. И. Собельман. *УФН*, 101, 3 (1970).
15. Я. С. Бобович, А. В. Борткевич. *УФН*, 103, 3 (1971).
16. P. Lallemand. *The Stimulated Raman Effect*. In: *The Raman Effect*, ed. by A. Anderson, New York, M. Dekker Inc. 1971, Vol. 1, p. 287.
17. W. Kaiser, M. Maier. *Stimulated Rayleigh, Brillouin and Raman Spectroscopy*. In: *Laser Handbook*, ed by F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois, Amsterdam, North-Holland, 1972, Vol. 2, p. 1077.
18. J. Brandmüller, H. W. Schrötter. *Fortschr. Chem. Forschung*, No 36, 85 (1973).
19. М. Шуберт, Б. Вильгельми. «Квантовая электроника», 1, 1056 (1974).
20. I. L. Fabelinskii. *Stimulated Mandelstam-Brillouin Process*. In: *A Treatise in Quantum Electronics*, New York, Acad. Press, 1975, vol. 1, p. 363.
21. Y. R. Shen. *Stimulated Raman Scattering*. In: *Light Scattering in Solids*, ed. by M. Cardona, Berlin, Springer, 1975, p. 278.
22. M. Maier. *Appl. Phys.*, 11, 209 (1976).

23. D. A. Long. The Hyper-Raman Effect. In: Essays in Raman Spectroscopy, Chemistry, ed. D. A. Long, L. A. L. Staveley and A. J. Downs, London, Butterworths, 1971, p. 18.
24. S. Kielich. Conf. on the Interaction of Electrons and Light, Long, Electromagnetic Ind. Balatonfüred, Hungary, Sept. 1972; Invited Paper, 1972, I. J. JESSEF, Budapest, 1973, p. 279.
25. D. A. Long. *Adv. Raman Spectroscopy*, 1, 1 (1973).
26. S. Kielich. Proc. VI Conf. Quantum Electronics and Nonlinear Optics, Poznan, Poland, April, 1975, p. 311.
27. H. Vogt. *Appl. Phys.*, 5, 85 (1974).
28. M. J. French, D. A. Long, Non-Linear Raman Effects. In: Molecular Spectroscopy, ed. by R. F. Barrow, D. A. Long, J. Sheridan, London, Chem. Soc., 1976, vol. 4, p. 225.
29. Г. А. Плачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. Харьков, ГИТИУ, 1935.
30. Н. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. М., «Мир», 1964.
31. М. М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. М., «Наука», 1969.
32. T. R. Gilson, P. J. Hendra. *Laser Raman Spectroscopy*, London, Wiley, 1970.
33. А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., «Мир», 1973.
34. J. A. Koningsstein. Introduction to the Theory of Raman Effect. Dordrecht, Reidel, 1972.
35. S. Kielich. *Proc. Phys. Soc., London*, 86, 709 (1965).
36. В. А. Коварский. Многоквантовые переходы. Кишинев, «Штиинца», 1974.
37. R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage. *Phys. Rev. Letts*, 14, 681 (1965).
38. S. Kielich. *Bull. Acad. Polon. Sci. (math., astr., phys)*, 12, 53 (1964); *Physica*, 30, 1717 (1964).
39. D. L. Weinberg. *J. Chem. Phys.*, 47, 1307 (1967).
40. S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, 25, 85 (1964); 33, 89 (1968).
41. R. Bersohn, Y. H. Pao, H. L. Frisch. *J. Chem. Phys.*, 45, 3184 (1966).
42. S. Kielich. *J. de Phys.*, 28, 519 (1967).
43. S. Kielich. *IEEE J. QE-4*, 744 (1968).
44. S. Kielich, M. Kozierowski. *Acta Phys. Polonica*, A45, 231 (1974).
45. S. Kielich, M. Kozierowski, Z. Ożgo, R. Zawodny. *Acta Phys. Polonica*, A45, 9 (1974).
46. R. Samson, R. A. Pasmanter, A. Ben-Reuven. *Phys. Rev. A*, 14, 1224 (1976).
47. R. A. Pasmanter, R. Samson, A. Ben-Reuven. *Phys. Rev. A*, 14, 1238 (1976).
48. S. Kielich, J. R. Lalanne, F. B. Martin. *Phys. Rev. Letts*, 26, 1295 (1971); *Acta Phys. Polonica*, A41, 479 (1972).
49. S. Kielich, J. R. Lalanne, F. B. Martin. *J. Raman Spectr.*, 1, 119 (1973).
50. W. M. Gelbart. *Chem. Phys. Letts*, 23, 53 (1973).
51. R. Samson, R. A. Pasmanter. *Chem. Phys. Letts*, 25, 405 (1974).
52. J. F. Lalanne, F. B. Martin, S. Kielich. *Chem. Phys. Letts*, 30, 73 (1975).
53. S. Kielich, R. Zawodny. *Chem. Phys. Letts*, 12, 20 (1971).
54. S. Kielich, M. Kozierowski, J. P. Lalanne. *J. de Phys.*, 36, 1015 (1975).
55. В. Л. Стрижевский, В. М. Клименко. ЖЭТФ, 53, 244 (1967).
56. S. Kielich, M. Kozierowski, R. Tanas. *Optics Comms*, 15, 131 (1975).
57. K. Altmann, G. Strey. *Zs. Naturf.* 32A, 307 (1977).
58. Z. Ożgo, S. Kielich. *Physica*, 72, 191 (1973).
59. S. Kielich, Z. Ożgo. *Optics Comms*, 8, 417 (1973).
60. M. Smoluchowski. *Ann. Phys.*, 25, 205 (1908).
61. J. Lajzerowicz. *Solid State Comms*, 3, 369 (1965).
62. I. Freund. *Phys. Rev. Letts*, 19, 1288 (1967); *Chem. Phys. Letts*, 1, 551 (1968).
63. I. Freund, L. Kopf. *Phys. Rev. Letts*, 24, 1017 (1970).
64. G. Dolino, J. Lajzerowicz, M. Vallade. *Solid State Comms*, 7, 1005 (1969); *Phys. Rev. B*, 2, 2194 (1970).
65. G. Dolino. *Phys. Rev. B*, 6, 4025 (1972).
66. K. Inoue. *Ferroelectrics*, 7, 107 (1974).
67. D. Weinman, H. Vogt. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 23, 463 (1974).
68. M. Kozierowski. *Acta Phys. Polonica*, A46, 115 (1974).
69. S. Kielich, M. Kozierowski. *Acta Phys. Polonica*, A38, 271 (1970).
70. S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, 33, 141 (1968).
71. S. Kielich, M. Kozierowski. *Optics Comms*, 4, 395 (1972).
72. L. Wolejko, S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, A47, 367 (1975).
73. R. Tanas, S. Kielich. *Optics Comms*, 14, 173 (1975).
74. P. S. Maker. *Phys. Rev. A*, 1, 923 (1970).
75. W. Alexiewicz. *Acta Phys. Polonica*, A47, 657 (1975).
76. T. Bancewicz, S. Kielich. *Mol. Phys.*, 31, 615 (1976).

77. W. Altmewicz, Z. Ożgo, S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, **28**, 243 (1975).
78. Z. Ożgo. Ph. habilit. Thesis, University, Poznan, 1975.
79. S. Kielich. European Study. Conf. on "Light Scattering Studies of Motions in Molecular Systems", Decembre 1974, Verbier, Switzerland.
80. S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, **26**, 135 (1964).
81. D. A. Long. L. Stanton. *Proc. Roy. Soc. London A*, **31**, 31 (1970).
82. Y. Y. Li. *Acta Phys. Sinica*, **20**, 164 (1964).
83. S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius. *J. Chem. Phys.*, **43**, 4083 (1965).
84. Л. Д. Иевлева, Т. Я. Карагодова. «Оптика и спектроскопия», **23**, 991 (1967).
85. Z. Ożgo. *Acta Phys. Polonica*, **34**, 1087 (1968).
86. J. H. Christie, D. J. Lockwood. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1141 (1971).
87. L. Stanton. *J. Raman Spectr.*, **1**, 53 (1973).
88. Z. Ożgo. *Acta Phys. Polonica*, **A48**, 253 (1975).
89. P. D. Maker. In: *Physics of Quantum Electronics*, New York, Mc Graw-Hill 1966, p. 60.
90. T. Bancewicz, S. Kielich, Z. Ożgo. *J. Raman Spectr.*, **1**, 177 (1973).
91. T. Bancewicz, S. Kielich, Z. Ożgo. *Acta Phys. Polonica*, **A47**, 645 (1975).
92. T. Bancewicz, Z. Ożgo, S. Kielich. *Phys. Letts A*, **44**, 407 (1973).
93. K. Altman, G. Strey. *J. Mol. Speczr.* **44**, 571 (1972).
94. Y. N. Chiu. *J. Chem. Phys.*, **52**, 4950 (1970).
95. Ю. А. Ильинский, В. Д. Таранухин. «Квантовая электроника», **1**, 179 (1974).
96. Ю. А. Ильинский, В. Д. Таранухин. «Квантовая электроника», **2**, 174 (1975).
97. C. M. Savage, P. D. Maker. *Appl. Optics*, **10**, 965 (1971).
98. J. R. Lalanne, J. J. Piau. *Rev. Phys. Appliquee*, **6**, 143 (1971).
99. W. Yu, R. R. Alfano. *Phys. Rev. A*, **11**, 188 (1975).
100. M. J. French, D. A. Long. *J. Raman Spectr.*, **3**, 391 (1975).
101. T. J. Dines, M. J. French, R. J. B. Hall, D. A. Long. Proc. V Intern. Conf. Raman Spectrosc. Universitat Freiburg, DBR, September, 1976, p. 707.
102. B. Fanconi, W. L. Peticolas. *J. Chem. Phys.*, **50**, 2244 (1969).
103. L. A. Nafie, W. L. Peticolas. *J. Chem. Phys.*, **57**, 3145 (1972).
104. L. Stanton. *Mol. Phys.*, **23**, 601 (1972).
105. С. А. Ахманов, Д. Н. Клышко. «Письма в ЖЭТФ», **2**, 171 (1965).
106. W. Alexiewicz, T. Bancewicz, S. Kielich, Z. Ożgo. *J. Raman Spectr.*, **2**, 529 (1974).
107. S. Kielich, M. Kozierowski, Z. Ożgo, Proc. V. Intern. Conf. Raman Spectr. Universitat Freiburg, DBR, September, 1976, p. 380; *Chem. Phys. Letts* (в печати).
108. J. F. Verdick, S. H. Peterson, C. M. Savage, P. D. Maker. *Chem. Phys. Letts*, **7**, 219 (1970).
109. S. H. Peterson. Dr. Ph. Thesis. University of Michigan, USA, 1971.
110. R. Samson, A. Ben-Reuven. *J. Chem. Phys.*, **65**, 3586 (1976).
111. H. Vogt, G. Neumann. *Optics Comms*, **19**, 108 (1976).
112. В. Л. Стрижевский, В. В. Обуховский. ЖЭТФ, **58**, 929 (1970).
113. S. S. Jha, J. W. F. Woo. *Nuovo Cimento*, **2B**, 167 (1971).
114. M. Born, M. Bradburn. *Proc. Roy. Soc. London A*, **188**, 161 (1947).
115. Ю. Д. Заворотнев, Л. Н. Овандер. «Квантовая электроника», **2**, 1190 (1975); *Phys. Status Sol. (b)*, **68**, 443 (1975).
116. T. Bancewicz, S. Kielich, Z. Ożgo. *Light Scattering in Solids*, ed. Balkanski, Paris, Flammarion, 1975.
117. J. R. Lalanne, S. Kielich, M. Kozierowski, A. Planner. *Comms Abstracts of VII Quantum Electronics and Nonlinear Optics Conf. EKON-76*, April, Poznan, 1976, p. 196.
118. W. J. Schmid, H. W. Schrötter. *Chem. Phys. Letts*, **45**, 502 (1977).
119. L. van Hove. *Phys. Rev.*, **95**, 249 (1954).
120. M. Smoluchowski. *Ann. Phys.*, **21**, 756 (1906); **48**, 1103 (1915).
121. S. Chandrasekhar. *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1 (1943).
122. L. D. Favro. *Phys. Rev.*, **119**, 53 (1960).
123. W. A. Steele, R. Pecora. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1863 (1965).
124. P. Debye. *Polare Molekeln*, Leipzig, Hirzel, 1929.
125. J. S. Rowlinson, M. Evans. *The Motion of Simple Molecules in Liquids*. (Ann. Rep. A., Chem. Soc. London, 1975), p. 5.
126. К. А. Валиев, Е. Н. Иванов. УФН, **109**, 31 (1973).
127. G. H. Vineyard. *Phys. Rev.*, **110**, 999 (1958).
128. T. Bancewicz. Doctoral Thesis, Poznan University, 1976.
129. S. Kielich. *Acta Phys. Polonica*, **30**, 683 (1966); **34**, 1093 (1968).
130. R. W. Hellwarth. *Phys. Rev.*, **152**, 156 (1966).
131. B. Kasprowicz-Kielich. *Adv. Mol. Relax. Processes*, **7**, 275 (1975).
132. S. Kielich. *Opro-Electronics*, **2**, 125 (1970).

133. S. Kielich. *Ferroelectrics*, **4**, 257 (1972).
134. M. P. Bogaard, B. J. Orr. Electric Dipole Polarizabilities of Atoms and Molecules. In: *Review of Molecular Structure and Properties*, ed. A. D. Buckingham. London, Butterworths, 1975, vol. 2, p. 149.
135. R. Klingbell, V. G. Kaveeskar, R. P. Hurst. *Phys. Rev. A*, **4**, 1760 (1971).
136. E. Leuliette-Devin, R. Locqueneux. *Chem. Phys. Letts*, **19**, 497 (1973).
137. Н. Л. Манаков, В. Д. Овсянников, Л. П. Рапопорт. «Квантовая электроника», **2**, 43 (1975).
138. S. Kielich. General Molecular Theory and Electric Field Effects in Isotropic Dielectrics. In: *Dielectric and Related Molecular Processes*, ed. M. Davies, London, Chem. Soc., 1972, vol. 1, p. 192.
139. S. Kielich, Z. Ożgo, L. Wołejko. *J. Raman Spectr.*, **3**, 315 (1975).
140. W. Alexiewicz, J. Buchart, S. Kielich. Proc. V Intern. Conf. Raman Spectr. Universität Freiburg, DBR, September 1976, p. 378.

Институт Физики Университета им. А. Мицкевича,  
Познань, ПНР

#### S. Kielich. Spectra of Multi-Photon Molecular Scattering of Laser Light.

Experimental and theoretical achievements in studies of multi-photon spontaneous scattering processes in atomic and molecular media are reviewed. Studies of integral multi-photon scattering, especially in media statistically inhomogeneous in regions of short-range quasi-order, are dealt with. Here, incoherent part of the multi-photon scattering intensity provides information directly on the nonlinear polarizabilities of the atoms and molecules, whereas the coherent part is related with various mechanisms of atomic and molecular correlations. Studies of elastic and inelastic multi-photon scattering spectra provide information on the translational and rotational motions of the molecules. In particular, a study of higher-order rotational relaxation times and checking of the reliability of various stochastic models of molecular motion are possible. Observations of the spectral lines of three- and more-photon scattering, obeying new selection rules, yield information concerning the finer structural details of the molecules and their linear and nonlinear vibrations. Some of the more interesting spectra of three- and four-photon scattering processes in gases, liquids and crystals obtained by single- and multi-channel methods, are cited. A discussion of the stochastic theory of multi-photon scattering processes in fluids is given in spherical tensor treatment. The general expressions derived are reduced, for particular cases, to earlier results.