

电学磁化率的三级、五级非参量光谱观察

A. C. Albrecht

(美国康奈尔大学化学系)

用非线性电学磁化率的话来说,吸收和发射的光学光谱(非参量的)仅只在奇级看得到。本报告描述了对这样的三级、五级光谱的新的理论和实验研究。对于三级磁化率 $\chi^{(3)}$,共振次级辐射的密度矩阵处理表明,当所谓的纯粹的移相效应是不重要的时候,次级散射的Kramers-Heisenberg表达式中共振项是如何描述共振发射的。这样的散射的激光光谱(所谓的喇曼激发型 REP)已知是与多年前 Hizhnyakov 和 Tehver 通过变换关系引入的单光子吸收带(一个一级 $\chi^{(1)}$ 吸收谱)有关系的,最近又为 Tonks 和 Page 等人所深究。我们发现,此方法在越出完全的绝热近似范围后在形式上还是有效的。Cytocrome-C 的散射截面绝对测量可以当作是对“多模”关联理论的最好检验。最近,我们亦发展了反变换方法,把观察得到的 REP 变换成与它相应的吸收谱。我们讨论了模型计算,并给出了其应用的一个实验例证。进一步观察了 $\chi^{(5)}$ 级的结果,观察包括(非相干的)超瑞利散射、超喇曼散射和三光子吸收研究,特别描述了在苯(液体和气体两种情况)中扩展的三光子荧光激励实验。观察与 $\chi^{(5)}$ 级磁化率理论一致。该理论揭示了一条导致依赖于复合分子态线性电学磁化率差别的三光子吸收理论的重要途径。

用线偏振光和圆偏振光所作的对照研究特别有助于这种机制的识别。最后,简要评论了为识别三级 $\chi^{(3)}$ 和五级 $\chi^{(5)}$ 光谱中的分子本征态对称性在刚性溶液中作的偏振的光学选择性测量的价值。