

# 研究分子非线性光学特性的新技术 ——超瑞利散射技术\*

汪 昕<sup>1</sup> 崔一平<sup>2</sup>

(东南大学<sup>1</sup> 分子与生物分子电子学实验室,<sup>2</sup> 光电子技术实验室 南京 210096)

**提要** 介绍了九十年代发展起来的超瑞利散射(HRS)技术的简史、理论、研究意义以及作者目前的研究工作。HRS 是溶液或气体中分子的二阶或高阶非相干散射,通过 HRS 技术不仅可以测定分子的超极化率,还可以了解分子结构和分子间的相互作用。给出了 HRS 技术的实验装置及分析方法,并总结了其优越于传统的电场诱导二次谐波产生(EFISHG)技术的一些特点。

**关键词** 非线性光学,超瑞利散射,超极化率

自从 1961 年 P. A. Franken 及其同事首次利用红宝石激光器在石英晶体中观察到二次谐波以来,非线性光学作为一门新的学科便迅速发展起来。经过三十多年的努力,人们已经发现了众多的非线性光学现象并发展出许多有效的非线性光学研究手段。同时人们不断寻找和合成具有良好非线性光学特性的材料,以制成性能优越的光电子信息处理器件,这就迫切需要了解各种材料的宏观和微观(分子)非线性光学性质。HRS 技术正是在这种背景下发展起来的,它为研究分子尤其是有机分子体系的非线性光学特性提供了一种有效手段。

1965 年, Terhune 等<sup>[1]</sup>最早报道了水、四氯化碳和熔融石英中的 HRS 现象,同年 S. J. Cyvin 等<sup>[2]</sup>和 J. A. Giordmaine 等<sup>[3]</sup>,及 1966 年 R. Bersohn 等<sup>[4]</sup>又发展了 HRS 的理论。但由于当时激光技术和光检测手段比较落后,这项技术没有得到广泛应用。沉寂了二十多年之后,1991 年 K. Clay 等<sup>[5]</sup>再次提出并发展了 HRS 技术,首次利用 HRS 技术测量了有机分子 pNA, MONS 和 HONS 在氯仿中的一阶超极化率  $\beta$ 。1993 年 K. Clay 等介绍了 HRS 技术的优点,并利用该技术测量了溶液中蛋白质细菌视紫红质 bR<sup>[6]</sup>的非线性光学特性。同年 W. M. Laidlaw 等利用 HRS 技术测量了混合价态的金属钌(Ru)配合物的一阶超极化率  $\beta$ <sup>[7]</sup>。

此后,HRS 受到广泛重视,许多研究小组采用 HRS 技术测量各种发色团的超极化率,有大量成果发表。目前利用 HRS 技术研究分子的超极化率已成为非线性光学的一个热点。

## 1 HRS 技术的理论分析

当高强度的光照射分子时,在散射光中可以检测到以入射光频为基频的高次谐波光子,这

\* 国家自然科学基金资助项目。

种现象就称为 HRS,它是溶液或气体中分子的非相干二次或高次非线性散射。由于激光的照射,引起中心不对称分子的极化态及电荷分布的改变,诱导出非线性电极矩作为二次波源;如果介质是各向同性的并且介质中的分子是绝对的随机和均匀分布,那么因为分子环境局部的宏观对称性,将不会观察到二次谐波。因此,二次 HRS 的产生是由于介质中分子的浓度涨落、取向涨落或热涨落,改变了分子环境局部的宏观对称性,破坏了谐波的相干性,从而引起散射。

对 HRS 现象而言,介质对参与作用的光场频率不存在准确的共振吸收,并且在作用的始末,粒子不会发生不同量子力学本征能级之间的跃迁。但这些粒子内部电荷的分布和运动状态,会发生一定形式的微扰变化,从而引起光场感应的电极矩,构成次级电磁波辐射源。在描述这种过程中,引入的一个最重要的物理量是介质的电极化矢量  $\mathbf{P}$ ,它被定义为介质单位体积内的分子感应电偶极矩之和。

可以将分子感应电偶极矩  $\mu$  展开为如下形式(笛卡尔坐标的张量表示法)

$$\mu(\omega) = \alpha\mathbf{E} + \beta\mathbf{E}\mathbf{E} + \gamma\mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (1)$$

其中  $\alpha$  为分子的线性极化率(二阶张量),  $\beta$  为分子的一阶超极化率或二阶极化率(三阶张量),  $\gamma$  为分子的二阶超极化率或三阶极化率(四阶张量),  $\mathbf{E}$  为入射光波场强。

许多学者对二次非线性散射光的理论发展做出了贡献<sup>[1~4,8]</sup>。假设分子占据的体积可忽略,而散射样品的尺寸远大于谐波波长,则根据 Terhune 的处理方法<sup>[1]</sup>,可求出二次非线性散射光强为

$$I_{ij}^{2\omega} = \frac{(2\omega)^4}{c^4 R_0^2} \int d_{ikl,1}(-2\omega, \omega, \omega) d_{jmn,2}^*(-2\omega, \omega, \omega) \int E_k(\omega) E_l(\omega) E_m^*(\omega) E_n^*(\omega) dV \quad (2)$$

其中  $\omega$  为入射光频率,  $c$  为光速,  $R_0$  为散射区到散射光探测器的距离,  $v$  和  $V$  均指问题处理中的单元体积, 1 和 2 指不同的分子, 并且张量积分求和时遍取所有下标。  $d$  为将诱导偶极矩  $\mathbf{P}$  按场强  $\mathbf{E}$  进行傅里叶展开时对应的系数。

在各向同性介质中,  $d_{ikl}$  的均值为零。假设(2)式中只有在很近的两点处(相对波长而言)  $d_{ikl}$  才是相关的,则散射光强正比于  $\int d_{ikl,1} d_{jmn,2}^* dv$ 。再假设散射分子的取向是随机的,进一步可得<sup>[8]</sup>

$$I^{2\omega} = GN \sum_{ijklmn} \beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) \beta_{lmn}^*(-2\omega; \omega, \omega) (I^\omega)^2 \quad (3)$$

式中尖括号  $\langle \rangle$  表示对不同的分子取向(变换到分子轴)按空间进行平均,  $G$  为与局域场修正有关的因子,  $N$  为分子的浓度。

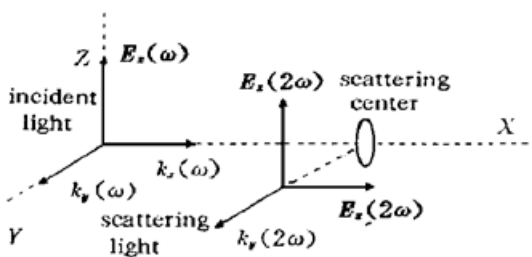


图 1 入射光和散射光坐标示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the incident and scattering lights

图 1 表示入射光沿 X 轴入射,二次非线性散射信号以  $90^\circ$  垂直探测。设入射光沿 Z 轴(即垂直)极化,如果利用检偏器取散射光 Z 轴方向的极化分量,则(3)式可简化为

$$I_Z^{2\omega} = GN \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle (I^\omega)^2 \quad (4)$$

若散射光既包含 Z 极化也包含 X 极化分量,则有  $I^{2\omega} = GN [ \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle ] (I^\omega)^2$ ,对于两组份(分子 1 和分子 2,通常 2 指溶质)混合的情况,则类似可得

$$I^{2\omega} = G(N_1 \beta_1^2 + N_2 \beta_2^2)(I^\omega)^2 \quad (5)$$

公式(5)将在实验数据处理时经常遇到。如果考虑介质本身对散射光的弱(即线性)吸收,上式右边还应乘以  $\exp(-\epsilon^{2\omega} c_2 l)$ , 其中  $\epsilon^{2\omega}$  是溶液对  $2\omega$  频率光的摩尔衰减系数,  $c_2$  为溶质浓度,  $l$  为有效路径长度。

以上  $\beta^2$  表示的是六阶张量  $\beta \otimes \beta$  的空间平均, 它取决于分子的对称性。而入射光的偏振态和二次非线性散射光的偏振分量将反映被平均的  $\beta \otimes \beta$  的各分量的系数。因此通过改变入射光的偏振态和选择散射光偏振分量, 可确定分子  $\beta$  张量的各个张量元的值。这种方法就称为去极化的 HRS 方法<sup>[9,10]</sup>。

对  $N$  个不相干的散射分子, 有  $I^{2\omega} \propto N \langle \mu_i(2\omega) \mu_i^*(2\omega) \rangle$ , 式中  $\mu_i(2\omega)$  为单个分子的诱导偶极矩, 尖括号表示分子运动对时间平均。若 HRS 信号以  $90^\circ$  沿  $Y$  轴方向收集, 则可得出如下关系

$$I_{EH}^{2\omega} \propto \langle \mu_x^2 \rangle \propto \langle \beta_{xzz}^2 \rangle \sin^4 \psi + \langle \beta_{xyy}^2 \rangle \cos^4 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \psi (\beta_{xyz} + \beta_{xzy})^2 + 2\beta_{xzz} \beta_{xyy} \cos 2\delta \quad (6)$$

$$I_{EV}^{2\omega} \propto \langle \mu_x^2 \rangle \propto \langle \beta_{zyy}^2 \rangle \cos^4 \psi + \langle \beta_{zzz}^2 \rangle \sin^4 \psi + \sin^2 \psi \cos^2 \psi (\beta_{zyz} + \beta_{zzy})^2 + 2\beta_{zzz} \beta_{zyy} \cos 2\delta \quad (7)$$

式中下标  $V, H$  和  $E$  分别表示垂直、水平和椭圆偏振光。 $EH$  表示入射椭圆偏振, 散射取水平极化分量;  $EV$  表示入射椭圆偏振, 散射取垂直分量。根据分子的对称性, 一般情况下最多只需要确定五个不同的  $\beta$  分量。当利用线偏振和圆偏振入射时, 只能确定三个独立的分量, 故要获得五个分量的全部信息, 需要以椭圆偏振光入射。为了从入射的水平(或垂直)线偏光来产生椭圆偏振光, 可以使用 Soleil-Babinet 补偿器。

## 2 HRS 信号检测系统及数据处理方法

HRS 实验装置的组成如图 2 所示<sup>[5,9]</sup>。纳秒级脉冲激光器 Nd:YAG 用来提供 1064 nm 的脉冲入射激光, 脉宽约为 10 ns, 重复频率为 10 Hz, 脉冲能量控制在 10 mJ 以下。

图 2 HRS 实验装置示意图

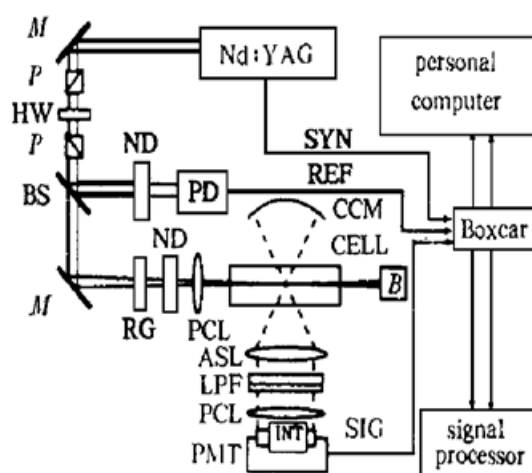
ASL: 非球面聚焦镜; B: 吸收靶; BS: 分束片; CCM: 反光碗; HW: 半波片; INT: 干涉滤光片; LPF: 低通滤光片; M: 全反镜; ND: 衰减片; P: 偏振棱镜; PCL: 聚焦镜; PD: 快速光电二极管; PMT: 光电倍增管;

REF: 参考信号; RG: 多通滤光片; SYN: 同步信号

Fig. 2 Setup for the HRS experiment

ASL: aspheric lens condenser; B: beam-stop; BS: beam-splitter; CCM: concave mirror; HW: half-wave plate; INT: interference filter; LPF: low pass filter; M: mirror; ND: neutral density filter; P: polarizer; PCL: plano-convex lens; PD: fast photo-diode; PMT: photo-multiplier tube; REF: reference signal; RG: high pass filter; SYN: synchronization signal

在实验中, 数据处理依据的公式一般为(5)式, 常用的处理方法有内参法(IRM)、外参法(ERM)和标准内参法(NIRM)<sup>[11]</sup>。这几种方法中, 内参法简单一些, 但该方法要求溶剂本身必须具有不为零的一阶超极化率  $\beta_1$ ; 外参法不要求溶剂本身具有一阶超极化率, 如果适当选择参比物质, 使参比物质与样品的一阶超极化率处于同一量级, 可以减少误差。所有方法中均假设因子  $G$  对不同的浓度或溶质是常数, 因此实验时要求尽量保持相同的实验环境和条件, 并且溶液浓度不能太高。



### 3 HRS 技术的研究意义及目前的研究工作

研究分子非线性光学特性的重点是测量和分析分子的超极化率(一阶超极化率  $\beta$ , 二阶超极化率  $\gamma$  等), 在 HRS 技术中, 通过对超极化率的研究, 可以加深对分子结构和构型、分子运动以及分子间相互作用力的认识<sup>[9, 11]</sup>。

根据电荷转移理论, 分子结构和构型对超极化率  $\beta$  的影响可总结为如下四个因素(主要针对有机体系): 分子具有非中心对称结构, 这是  $\beta$  等偶阶极化率不为零的前提条件; 分子具有  $\pi$  共轭电子体系; 分子内存在电子给体和电子受体基团, 从而使分子内具有电荷转移作用; 以及分子的共轭长度。

现在已知带有大  $\pi$  体系的共轭分子, 如果分子内存在电子给体和受体, 当强光场激发时, 分子易跃迁到激发态, 表现为具有较大的一阶和高阶超极化率。分子间的相互作用对发色团的超极化率也有贡献, 主要包括库仑力、范德华力、氢键、配位键等。在液态环境中, 分子与分子之间相互作用较强。通过对超极化率的测量, 可以洞察分子间的相互作用力的大小及构成。在具体分析分子内相互作用及分子间相互作用时, 要牵涉到 HRS 谱的谱分解<sup>[9]</sup>。

测定超极化率(一阶超极化率  $\beta$ ) 常用的传统方法是电场诱导二次谐波产生法(EFISHG)<sup>[12]</sup>。在该方法中, 首先将非线性发色团溶解在低粘度的溶剂中, 然后外加一个直流电场对溶液中的发色团诱导取向, 同时用激光照射溶液, 诱导二次谐波散射。使用 EFISHG 方法时, 需外加一个强电场, 因此不能测量离子化合物; 要得出  $\beta$ , 还需要了解在零频、基频及二次谐频时的局部场因子, 同时二阶超极化率  $\gamma$  对 EFISHG 强度也有贡献; 更重要的是, 它要求发色团分子具有固有的偶极矩, 因此不能用来测定无固有偶极矩的发色团分子。与 EFISHG 方法相比, HRS 方法具有如下几个优点<sup>[5, 6]</sup>: (1) 不需要外加取向静电场, 实验装置较为简单, 且可以测量离子化合物; (2) 不需要测定分子固有偶极矩, 因而可以测量非极性化合物; (3) 数据处理中, 无需估计局部场因子及二阶超极化率  $\gamma$ ; (4) HRS 方法测出的是  $\beta$  张量所有分量的方向平均, 而 EFISHG 则测出各  $\beta$  分量在基态偶极矩上的投影; (5) 通过去极化 HRS 或带参光散射技术可以确定  $\beta$  张量的各个分量。

由于以上的优点, HRS 技术正在逐步取代 EFISHG 而成为研究发色团分子超极化率的首选方法。利用 HRS 技术可以研究多种有机体系, 如高分子体系、聚合物体系、主客体体系以及有机无机复合体系等。可选择材料更是多种多样, 目前国际上常见的材料有酰胺类、硝基苯胺类、偶氮苯类、菁染料类、二茂铁类以及蛋白质类等。

我们现已建立了一套如图 2 所示的 HRS 信号检测和分析系统, 并开展了一些研究工作。

纳米尺度的半导体超微粒具有特殊的非线性光学性质并有望成为新的非线性光学材料。目前人们对某些半导体纳米颗粒如 CdS, PbS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等的三阶非线性光学性质已经作了较深入的研究<sup>[13~15]</sup>, 但二阶性质则研究甚少。HRS 技术有可能为研究半导体纳米颗粒的二阶非线性光学性质提供一种有效手段。我们首先利用微乳液法合成了表面修饰 AOT<sup>-</sup> (一种表面活性剂阴离子) 的富 Cd<sup>2+</sup> 的 CdS 纳米颗粒, 再用吡啶分子对其表面进行修饰, 获得了两种不同表面的 CdS 纳米颗粒, 如图 3 所示。利用透射电镜 TEM 和紫外可见吸收光谱进行表征, 可知颗粒的粒径分布在 3~5 nm。我们将两种不同表面的 CdS 纳米颗粒分别溶解在氯仿和吡啶溶剂中, 用内参法进行了 HRS 检测。结果表明: 有机分子修饰表面的 CdS 纳米颗粒具有很大的二阶极化率  $\beta$ , 量级达  $10^{-27}$  esu, 且 CdS/AOT<sup>-</sup> 的  $\beta$  值要大于 CdS/吡啶的  $\beta$  值<sup>[16]</sup>。

该现象的机理仍在研究之中, 目前初步的解释如下: CdS 纳米颗粒大的二阶光学非线性主要来源于其量子尺寸效应、表面电荷效应以及与表面有机分子相互作用的介电限域效应。而 CdS/AOT<sup>-</sup> 和 CdS/吡啶  $\beta$  值的不同可能主要来源于表面覆盖的 AOT<sup>-</sup> 分子和吡啶分子的介电常数  $\epsilon$  差别较大, 吡啶的  $\epsilon$  约为 12 而 AOT<sup>-</sup> 的  $\epsilon$  只有 3 左右。

除了半导体纳米颗粒, 还利用 HRS 技术对一些染料分子的非线性光学性质进行了检测。我们和北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室合作, 测量了一系列称为“双芪唑盐体系”分子的二阶非线性光学性质。这类新型的光电转化分子由两个单发色团衍生物即半菁体系分子通过链结而成, 其分子式如图 4 所示。

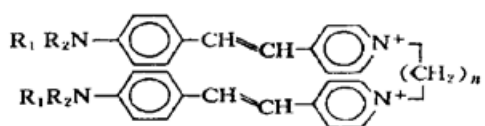


图 4 双芪唑盐分子的结构示意图  
Fig. 4 Structure of the dichromophoric stilbazolium molecules

这类半菁分子是目前具有最大二阶非线性光学效应的发色团之一, 故“双芪唑盐分子”应该具有更佳的二阶非线性光学性质。分子中  $R_1$  (或  $R_2$ ) 基团为长的碳链, 使得该分子还具有很好的 LB 膜成膜性。北京大学曾经利用 LB 膜二次谐波产生的方法测量了单体半菁分子和三种双芪唑盐分子 ( $n = 3, 5, 12$ ) 的  $\beta$  值, 发现  $\beta$  的量级为  $10^{-28}$  esu<sup>[17]</sup>。利用 LB 膜方法测量  $\beta$  值会引入很多干扰因素, 如分子成膜性的好坏和发色团在膜中的倾角大小等。同时由于这类分子在自由状态具有对称中心(无固有偶极矩), 并且是离子化合物, 故不能用 EFISHG 的方法测量  $\beta$  值。我们采用了 HRS 技术, 用内参法进行测量, 溶剂均为氯仿。

表 1 LB 膜方法和 HRS 方法测量得到的单体半菁分子和三种双芪唑盐分子的  $\beta$  值

Table 1 The  $\beta$  values determined from the LB and HRS methods

samples	HRS methods	
	$\beta$ value (LB method) ( $10^{-28}$ esu)	$\beta$ value (HRS method) ( $10^{-27}$ esu)
monochromophore	3.0	1.3
$n = 3$	6.1	3.6
$n = 5$	4.9	2.9
$n = 12$	4.5	2.1

双芪唑盐分子的 HRS 信号强度与分子浓度的关系如图 5 所示。低浓度时, HRS 信号与分子浓度几乎保持线性关系; 当浓度超过一定值时(图中约为  $0.2 \times 10^{-4}$  M), HRS 信号会出现饱和。根据低浓度时的线性区域, 可以得出双芪唑盐分子的  $\beta$  值量级为  $10^{-27}$  esu, 如表 1 所示,  $\beta$  值的大小顺序与用 LB 膜方法得到的完全一致。

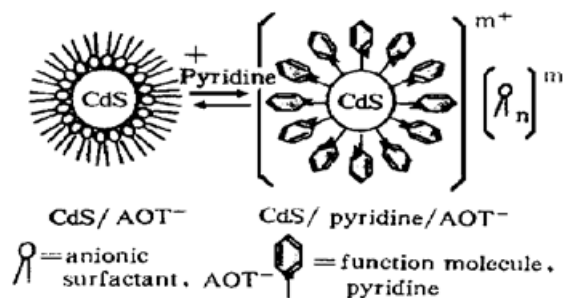


图 3 两种 CdS 纳米颗粒的结构示意图  
Fig. 3 Structures of two kinds of CdS nanoparticles

测量了一系列称为“双芪唑盐体系”分子的二阶非线性光学性质。这类新型的光电转化分子由两个单发色团衍生物即半菁体系分子通过链结而成, 其分子式如图 4 所示。

这类半菁分子是目前具有最大二阶非线性光学效应的发色团之一, 故“双芪唑盐分子”应该具有更佳的二阶非线性光学性质。分子中  $R_1$  (或  $R_2$ ) 基团为长的碳链, 使得该分子还具有很好的 LB 膜成膜性。北京大学曾经利用 LB 膜二次谐波产生的方法测量了单体半菁分子和三种双芪唑盐分子 ( $n = 3, 5, 12$ ) 的  $\beta$  值, 发现  $\beta$  的量级为  $10^{-28}$  esu<sup>[17]</sup>。利用 LB 膜方法测量  $\beta$  值会引入很多干扰因素, 如分子成膜性的好坏和发色团在膜中的倾角大小等。同时由于这类分子在自由状态具有对称中心(无固有偶极矩), 并且是离子化合物, 故不能用 EFISHG 的方法测量  $\beta$  值。我们采用了 HRS 技术, 用内参法进行测量, 溶剂均为氯仿。

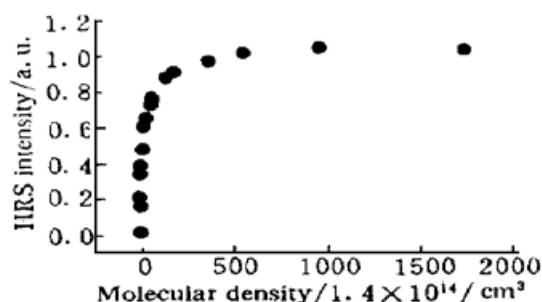


图 5 HRS 信号强度与分子浓度的关系 (对  $n = 3$ )  
Fig. 5 HRS intensities as a function of number density for  $n = 3$

## 参 考 文 献

- 1 R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage. Measurements of nonlinear light scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 1965, **14**: 681~ 684
- 2 S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius. Theory of Hyper-Raman effects (nonlinear inelastic light scattering): selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(11): 4083~ 4095
- 3 J. A. Giordmaine. Nonlinear optical properties of liquids. *Phys. Rev.*, 1965, **138**(6A): 1599~ 1606
- 4 R. Bersohn, Yoh-Han Pao, H. L. Frisch. Double-quantum light scattering by molecules. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**(9): 3184~ 3198
- 5 K. Clays, A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(23): 2980~ 2983
- 6 K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest *et al.*. Nonlinear optical properties of proteins measured by Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Science*, 1993, **262**(5138): 1419~ 1422
- 7 W. M. Laidlaw, R. G. Denning, M. Verbiest *et al.*. Large second-order optical polarizabilities in mixed-valency metal complexes. *Nature*, 1993, **363**(6424): 58~ 60
- 8 J. Zyss, I. Ledoux. Nonlinear optics in multipolar media: theory and experiments. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 77~ 105
- 9 P. Kaatz, David P. Shelton. Polarized Hyper-Rayleigh light scattering measurements of nonlinear optical chromophores. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(10): 3918~ 3929
- 10 T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons. Parametric light scattering. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(2): 1745~ 1747
- 11 M. A. Pauley, H.-W. Guan, C. H. Wang *et al.*. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(20): 7821~ 7829
- 12 I. Ledoux, J. Zyss. Influence of the molecular environment in solution measurements of the second-order optical susceptibility for Urea and derivatives. *Chem. Phys.*, 1982, **73**: 203~ 213
- 13 Y. Wang, N. Herron *et al.*. Linear- and nonlinear- optical properties of semiconductor clusters. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(4): 808~ 813
- 14 Gong Xiong, Zhang Guilan *et al.*. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1997, **42**(13): 1384~ 1387 (in Chinese)
- 15 E. F. Hilinski, P. A. Lucas, Y. Wang. A picosecond bleaching study of quantum-confined cadmium sulfide microcrystallites in a polymer film. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(6): 3435~ 3441
- 16 Ming Li, Xin Wang, Jiqi Cheng *et al.*. The CdS nanoparticle with pyridine-capped surface and its nonlinear optical properties studied by Hyper Rayleigh scattering. *Supramolecular Science*, submitted
- 17 Yu Anchi, Zhou Qingzhong, Li Dong *et al.*. Lipid like semicyanine Langmuir-Blodgett film characterized by second harmonic generation. *Chemistry of Materials*, submitted

## A Newly Developed Hyper-Rayleigh Scattering (HRS) Technique for the Study of the Nonlinear Optical Properties of Molecules

Wang Xin<sup>1</sup> Cui Yiping<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Laboratory of Molecular and Biomolecular Electronics,

<sup>2</sup>Laboratory of Opto-electronic Technology, Southeast University, Nanjing 210096

**Abstract** A newly developed hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique can be used for the determination of the hyperpolarizability value of nonlinear molecules in solution or gas. The HRS signal can reflect both the intrinsic molecular properties and the intermolecular interactions. In this paper, the history, theory, research significance of the HRS technique and the current studies of the authors are presented. The HRS experimental set-up and the analysis method are described and the advantages of the HRS over the classical EFISHG (electric field induced second-harmonic generation) technique are also summarized.

**Key words** nonlinear optics, hyper-Rayleigh scattering (HRS), hyperpolarizability