

Четырехфотонная спектроскопия высокого разрешения с использованием импульсов с фазовой модуляцией

А.М.Жёлтиков, А.Н.Наумов

Предложены новые схемы когерентной четырехфотонной спектроскопии высокого разрешения, в которых для комбинационного возбуждения нелинейной среды используются импульсы с фазовой модуляцией. Показано, что метод спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света с использованием импульсов с линейной модуляцией частоты позволяет достигать терагерцевого разрешения при исследовании спектра нелинейной восприимчивости среды путем измерения интенсивности сигнала четырехфотонного рассеяния как функции времени задержки между импульсами накачки, а также производить измерения спектра нелинейной восприимчивости среды за один лазерный импульс.

Ключевые слова: четырехфотонная спектроскопия, короткие импульсы, спектроскопия высокого разрешения.

Введение

Фемтосекундная четырехфотонная спектроскопия в настоящее время является одним из наиболее перспективных и увлекательных направлений нелинейной оптики. Стремительный идейный и методический прогресс, наблюдающийся в этой области в последние годы [1–11], связан, с одной стороны, с быстрым развитием фемтосекундных лазеров, с другой стороны – с широкими перспективами использования методов фемтосекундной четырехфотонной спектроскопии для исследования сверхбыстрых процессов молекулярной динамики и фотохимических реакций в реальном времени.

Важно отметить, что использование фемтосекундных импульсов в схемах четырехфотонной спектроскопии позволяет осуществлять возбуждение и зондирование молекулярных колебаний в широком спектральном диапазоне. При этом имеется возможность одновременного исследования динамики различных колебательных подсистем молекул, а также волновых пакетов путем измерений, производимых либо во временном [1] (анализ картины биений в импульсном отклике системы), либо в частотном представлении (путем перестройки длины волны, на которой производится детектирование сигнала [8]).

В связи с активными исследованиями, ведущимися в настоящее время в области фемтосекундной четырехфотонной спектроскопии, и широкими возможностями, которые подобные методы открывают в области исследования физики колебательной релаксации и динамики квантовохимических систем, представляет интерес обсудить перспективы реализации новых подходов и методов фемтосекундной четырехфотонной спектроскопии. В настоящей работе предлагается схема четырехфотонной спектроскопии с использованием коротких световых импульсов с фазовой модуляцией (ФМ). Преимущества ме-

тогда четырехволнового взаимодействия с использованием ФМ-импульсов для исследования сверхбыстрой временной динамики и структуры энергетических уровней молекулярных систем были продемонстрированы в работах [12]. В настоящее время интенсивно исследуются возможности использования ФМ-импульсов для управления молекулярной динамикой и фотохимическими процессами, а также решения задач квантового управления [13–16]. В работе [17] экспериментально реализована схема, в которой ФМ-импульсы применяются для измерения коэффициента ВКР-усиления.

Мы рассмотрим две схемы когерентной четырехфотонной спектроскопии с использованием ФМ-импульсов. В одной из предлагаемых схем отстройка разности мгновенных частот возбуждающих ФМ-импульсов от частоты комбинационного резонанса является линейной функцией времени задержки между возбуждающими ФМ-импульсами. Таким образом, имеется возможность реализации четырехфотонной спектроскопии высокого разрешения путем измерения интенсивности нелинейного сигнала как функции времени задержки между импульсами накачки. Во второй схеме один из импульсов накачки характеризуется линейной модуляцией частоты, а два других импульса являются спектрально ограниченными. При этом за счет перестройки мгновенной разности частот импульсов накачки вблизи комбинационного резонанса имеется возможность получения спектральной информации о среде за один лазерный импульс.

1. Основные соотношения

Рассмотрим генерацию антистоксовой волны в результате когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ с участием плоских световых волн, распространяющихся вдоль оси z , вида

$$E_i = A_i(t - z/v_i, z) \exp[i(k_i z - \omega_i t)] + \text{компл. сопр.}, \quad (1)$$

где A_i , ω_i , k_i и v_i – медленно меняющаяся амплитуда, частота, волновое число и групповая скорость i -й волны ($i = 1, 2, 3, 4$) соответственно.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30 декабря 1999 г.

Уравнение для медленно меняющейся амплитуды сигнала КАРС в первом порядке теории дисперсии имеет следующий вид [18]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_4} \frac{\partial}{\partial t}\right) A_4\left(t - \frac{z}{v_4}, z\right) = -\frac{2\pi\omega_4^2}{ik_4c^2} P^{\text{NL}} \exp[-i(k_4z - \omega_4t)], \quad (2)$$

где

$$P^{\text{NL}}(t, z) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \chi(t_1, t_2, t_3, z) E_1(t - t_1, z) \times E_2(t - t_2, z) E_3(t - t_3, z) dt_3 dt_2 dt_1 \quad (3)$$

– нелинейная поляризация среды третьего порядка по полю [18]; $\chi(t_1, t_2, t_3, z)$ – нелинейная кубическая восприимчивость среды, ответственная за КАРС, во временном представлении.

В случае, когда разность частот $\omega_1 - \omega_2$ настроена в резонанс с некоторым комбинационно-активным переходом исследуемой среды, нелинейная кубическая восприимчивость может быть записана в виде

$$\chi(t_1, t_2, t_3, z) = \chi(t_1, z) \delta(t_1 - t_2) \delta(t_3). \quad (4)$$

В спектральном представлении нелинейная восприимчивость (4) зависит только от разности частот $\omega_1 - \omega_2$. Подставляя (4) в (3) и производя интегрирование по t_1 и t_3 , получаем следующее выражение для нелинейной поляризации:

$$P^{\text{NL}}(t, z) = \int_0^\infty \chi(t_1, z) E_1(t - t_1, z) E_2(t - t_1, z) dt_1 E_3(t, z). \quad (5)$$

Выражение (5) совместно с уравнением (2) описывает четырехволновое взаимодействие в условиях комбинационного резонанса для плоских волн накачки без учета дисперсионного расплывания.

2. КАРС-спектроскопия с использованием ФМ-импульсов с переменной задержкой

Предположим, что импульсы накачки с частотами ω_1 и ω_2 промодулированы по фазе и характеризуются равными постоянными скоростями изменения частоты (линейным чирпом), а третий импульс свободен от ФМ. В таком случае в пренебрежении дисперсией групповых скоростей амплитуды импульсов накачки могут быть представлены в виде

$$A_1(\theta, z) = B_1(\theta) \exp(-i\alpha\theta^2), \quad (6)$$

$$A_2(\theta, z) = B_2(\theta - \tau) \exp[-i\alpha(\theta - \tau)^2], \quad (7)$$

$$A_3(\theta, z) = B_3(\theta), \quad (8)$$

где $\theta = t - z/v_j$ – бегущее время; B_j – огибающая j -го импульса накачки, не содержащая ФМ ($j = 1, 2, 3$); α – скорость изменения частоты (чирп); τ – время задержки между первым и вторым импульсами.

Поскольку разность мгновенных частот импульсов (6) и (7) является линейной функцией τ , мы имеем воз-

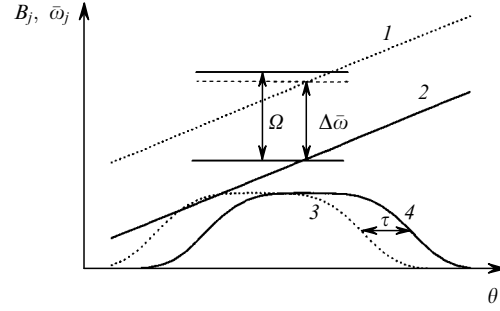


Рис.1. Зависимости мгновенной частоты $\bar{\omega}_j = \omega_j - \partial \arg A_j / \partial \theta$ (1, 2) и амплитуды B_j (3, 4) первого (1, 3) и второго (2, 4) импульсов накачки от бегущего времени в схеме КАРС с использованием ФМ-импульсов (6)–(8) ($\Delta\bar{\omega} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2$ – разность мгновенных частот первого и второго импульсов накачки, Ω – частота комбинационного резонанса, τ – задержка между импульсами накачки).

можность перестраивать комбинацию мгновенных частот $\Delta\bar{\omega} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 = \omega_1 - \omega_2 + 2\alpha\tau$ вблизи исследуемого комбинационного резонанса путем изменения времени задержки между импульсами накачки (рис.1). В терминах частотного представления возможность использования описанной выше схемы для спектроскопии высокого спектрального разрешения связана с тем обстоятельством, что произведение полей $E_1 E_2$ для импульсов с линейной частотной модуляцией и равными скоростями изменения частоты содержит узкую спектральную составляющую, частота которой зависит от времени задержки между импульсами, а ширина определяется спектральной шириной произведения огибающих импульсов накачки $B_1 B_2^*$, т. е. зависит от длительности импульсов накачки и задержки между ними и не зависит от их чирпа.

Используя выражения (1), (2), (5)–(8) и переходя в бегущую систему координат θ, z , получаем следующее уравнение для амплитуды импульса сигнала КАРС:

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \int_0^\infty \chi(t_1, z) B_1(\theta - t_1) B_2^*(\theta - t_1 - \tau) \times \exp(i\Delta\bar{\omega}t_1) dt_1 B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2 - i\Delta kz), \quad (9)$$

где $\Delta k = k_4 - k_1 + k_2 - k_3$ – фазовая расстройка; $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 + 2\alpha\tau$ – центральная частота сигнала.

Если изменение огибающих импульсов накачки за характерное время затухания нелинейной поляризации T мало, для $t_1 \leq T$ имеем $B_1(\theta - t_1) \approx B_1(\theta)$ и $B_2(\theta - \tau - t_1) \approx B_2(\theta - \tau)$. При этих предположениях уравнение (9) может быть представлено в виде

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(\Delta\bar{\omega}, z) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \times \exp(-i\Delta kz + i\alpha\tau^2), \quad (10)$$

где

$$\chi'(\omega, z) = \int_0^\infty \chi(t, z) \exp(i\omega t) dt$$

– фурье-образ нелинейной кубической восприимчивости.

В случае пространственно-однородной среды, в которой нелинейная восприимчивость не зависит от z , интегрирование уравнения (10) дает

$$A_4(\theta, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(\Delta\omega) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \times \exp(i\alpha\tau^2) \frac{\exp(-i\Delta k z) - 1}{-i\Delta k}. \quad (11)$$

Таким образом, амплитуда сигнала КАРС, измеренная как функция времени задержки между линейно chirпованными импульсами накачки с одинаковыми скоростями изменения частоты, воспроизводит спектральную зависимость нелинейной кубической восприимчивости среды.

Для различных физических приложений четырехфотонной спектроскопии привлекательной представляется схема с одночастотной накачкой, $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$. При этом $\Delta k = 0$ и интегрирование уравнения (10) приводит к следующему выражению:

$$A_4(\theta, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(2\alpha\tau) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2) z^2. \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что предложенная схема четырехфотонной спектроскопии может быть реализована с использованием одного импульса с линейной частотной модуляцией. Для осуществления подобной схемы целесообразно разделить лазерное излучение накачки на два пучка, использующихся для исследования среды с переменным временем задержки.

Рассмотрим подробнее важный для практических приложений случай однородно уширенного комбинационного резонанса. В этом случае нелинейная восприимчивость среды имеет вид

$$\chi(t, z) = \chi_0 \exp(-i\Omega t - t/T), \quad (13)$$

где χ_0 – некоторая константа; Ω – частота комбинационного резонанса. Параметр T в данном случае соответствует времени поперечной релаксации, которое характеризует ширину спектральной линии. Преобразование Фурье нелинейной кубической восприимчивости (13) приводит к выражению для лоренцевского контура:

$$\chi'(\omega) = \frac{T}{i(\Omega - \omega)T + 1}. \quad (14)$$

На рис.2 приведена энергия импульса КАРС-сигнала $W = \int |A_4(\theta, z)|^2 d\theta$, рассчитанная с использованием вы-

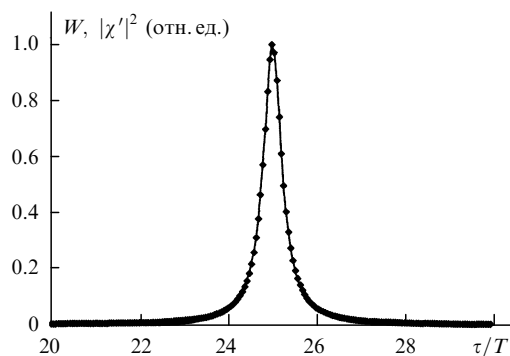


Рис.2. Зависимость энергии импульса КАРС-сигнала W от времени задержки между импульсами накачки τ при $\tau_{1,2} = 60T$, $\alpha T^2 = 2$, $\Omega T = 100$ (сплошная кривая) и спектральная зависимость нелинейной восприимчивости $\chi'(2\alpha\tau)$ (точки).

ражения (9), как функция времени задержки между первым и вторым импульсами с линейной частотной модуляцией и гауссовыми огибающими $B_j(\theta) = B_{0j} \exp(-\theta^2 \times \tau_j^{-2})$ ($j = 1, 2, 3$) для двухчастотной КАРС-спектроскопии ($\omega_1 = \omega_2$). Для сравнения на рис.2 точками показана также спектральная зависимость квадрата нелинейной восприимчивости $\chi'(2\alpha\tau)$. Из приведенных результатов расчета видно, что использование предложенной методики позволяет измерить частотную зависимость нелинейно-оптической восприимчивости среды в области однородно уширенного комбинационного резонанса с высоким спектральным разрешением.

3. Спектральное разрешение четырехфотонной спектроскопии с использованием ФМ-импульсов

Остановимся подробнее на вопросе о спектральном разрешении описанной выше схемы четырехфотонной спектроскопии. Выражение (9) представляет собой, по сути, преобразование Фурье произведения нелинейной восприимчивости χ и функции, равной произведению огибающих первого и второго импульсов накачки $B_1 B_2^*$. Так как преобразование Фурье произведения двух функций равно свертке преобразований Фурье этих функций, спектральное разрешение данного метода $\Delta\omega_p$ определяется спектральной шириной $\Delta\omega_p$ произведения огибающих накачки $B_1 B_2^*$. В рассматриваемом случае, когда огибающие импульсов накачки B_j не содержат ФМ, спектральная ширина $B_1 B_2^*$ является величиной порядка обратной длительности произведения огибающих импульсов накачки. В частности, для рассматриваемого случая гауссовых огибающих получаем, что $\Delta\omega_p \approx 4(\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2})^{1/2}$ для задержек $\tau \ll \tau_1, \tau_2$, где τ_1, τ_2 – длительности импульсов накачки.

Поскольку спектральное разрешение рассмотренной схемы четырехфотонной спектроскопии определяется длительностью импульсов накачки, представляется целесообразным проводить подобные эксперименты с достаточно длинными импульсами субпико- и пикосекундной длительности. В частности, использование импульсов пикосекундной длительности позволит достичь терагерцевого разрешения при спектральных измерениях, выполняемых согласно описанной выше методике. Диапазон, в котором могут проводиться спектральные измерения, определяется при этом скоростью изменения частоты лазерных импульсов и длительностью импульса. В качестве задающего генератора для подобных экспериментов можно использовать лазер, генерирующий импульсы фемтосекундной длительности, которые затем chirпируются и растягиваются до необходимых длительностей.

4. Измерения спектров КАРС за один лазерный импульс

С физической точки зрения возможность проведения спектральных измерений методами времяразрешенной (нестационарной) спектроскопии при обсуждаемой постановке эксперимента обеспечивается за счет того обстоятельства, что использование ФМ-импульсов в схеме когерентной четырехфотонной спектроскопии позволяет перейти с помощью линейного преобразования от частотной переменной к переменной времени. В случае про-

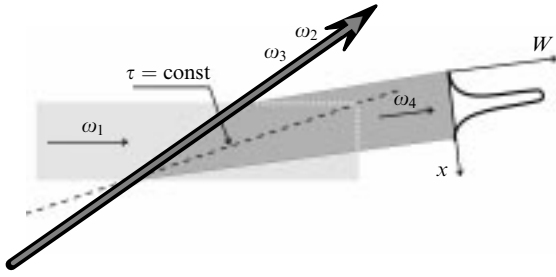


Рис.3. Диаграмма пучков в схеме спектроскопии КАРС с использованием chirпированных импульсов в широких пучках.

пространственно-однородной среды аналогичный переход от переменной времени к пространственной переменной может быть осуществлен за счет использования широких пучков накачки (методы четырехфотонной спектроскопии в широких пучках в настоящее время активно используются для построения изображений пространственных распределений физических параметров в газах и плазме [19]). При этом плавное изменение задержки вдоль линии пересечения пучков накачки позволяет за один импульс лазерной системы измерять зависимость сигнала КАРС от времени задержки между импульсами и, следовательно, спектр КАРС в случае использования chirпированных импульсов накачки. Одна из возможных разновидностей данного подхода, предполагающая использование одного широкого и двух узких пучков накачки, показана на рис.3.

Импульсы с ФМ могут быть также использованы для четырехфотонной спектроскопии за один лазерный импульс без изменения времени задержки между импульсами. Для того чтобы проиллюстрировать эту возможность, рассмотрим сигнал КАРС, генерируемый в результате взаимодействия трех лазерных импульсов, один из которых (для определенности – импульс с частотой ω_2) имеет линейную частотную модуляцию, а два других спектрально ограничены. Будем предполагать, что разность частот импульсов накачки $\omega_1 - \omega_2$ настроена в резонанс с некоторым комбинационно-активным переходом в исследуемой нелинейной среде (рис.4). Пренебрегая дисперсией групповых скоростей, представим амплитуды световых импульсов в следующем виде:

$$A_1(\theta, z) = B_1(\theta), \tag{15}$$

$$A_2(\theta, z) = B_2(\theta) \exp(i\alpha\theta^2), \tag{16}$$

$$A_3(\theta, z) = B_3(\theta). \tag{17}$$

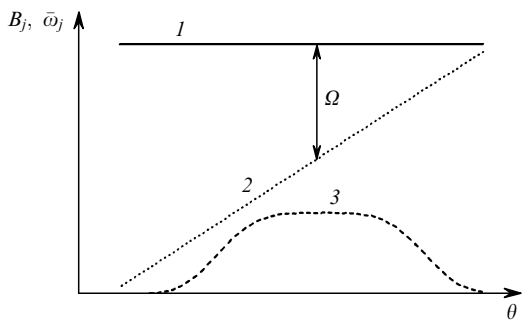


Рис.4. Зависимости мгновенной частоты $\bar{\omega}_j$ первого (1) и второго (2) импульсов накачки и их огибающих B_j (3) от бегущего времени в схеме измерения спектров КАРС с использованием ФМ-импульсов (15)–(17).

Используя выражения (1), (2), (5), (15)–(17) и переходя к бегущей системе координат θ, z , получаем

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \int_0^\infty \chi(t_1, z) B_1(\theta - t_1) B_2^*(\theta - t_1) \times \exp\left\{i\left[\Delta\omega t_1 - \alpha(\theta - t_1)^2 - \Delta kz\right]\right\} dt_1 B_3(\theta), \tag{18}$$

где $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. При этом центральная частота сигнала КАРС $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$.

В случае пространственно-однородной среды, когда нелинейная восприимчивость не зависит от z ($\chi(t_1, z) = \chi(t_1)$) и изменение огибающих импульсов накачки на характерных временах затухания нелинейной поляризации T можно считать малым, для $t_1 \leq T$ имеем $B_1(\theta - t_1) \approx B_1(\theta)$ и $B_2(\theta - \tau - t_1) \approx B_2(\theta - \tau)$. Интегрирование уравнения (18) при этом дает

$$A_4(\theta, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} K(\Delta\omega + 2\alpha\theta, \alpha) B_1(\theta) B_2^*(\theta) B_3(\theta) \times \exp(-i\alpha\theta^2) \frac{\exp(-i\Delta kz) - 1}{-i\Delta k}, \tag{19}$$

где

$$K(\omega, \alpha) = \int_0^\infty \chi(t_1) \exp(i\omega t_1) \exp(-i\alpha t_1^2) dt_1. \tag{20}$$

В этом случае при выполнении условия $\alpha T^2 \ll 1$ получаем

$$K(\omega, \alpha) = K(\omega, 0) = \chi'(\omega). \tag{21}$$

Таким образом, регистрация формы импульса КАРС, т.е. измерение амплитуды импульса сигнала КАРС как функции бегущего времени θ , в данной схеме эксперимента позволяет определить спектр резонансной нелинейной восприимчивости среды третьего порядка. Следует отметить, что спектр КАРС-сигнала $S = |\int A_4(\theta, z) \exp(i\omega\theta) d\theta|^2$ при этих условиях, вообще говоря, отличается от спектра нелинейной восприимчивости вследствие частотной зависимости фазы нелинейной восприимчивости.

Спектральное разрешение для данной схемы четырехфотонной спектроскопии определяется методом измерения формы импульса. Перспективным в этой связи представляется использование техники FROG (frequency-resolved optical gating), позволяющей достичь высокого временного разрешения при измерении формы огибающей коротких световых импульсов и, следовательно, обеспечить высокое спектральное разрешение в описанной выше схеме четырехфотонной спектроскопии.

Заключение

Новые схемы когерентной четырехфотонной спектроскопии высокого разрешения, предложенные в настоящей работе, основаны на использовании ФМ-импульсов для комбинационного возбуждения нелинейной среды. В одной из рассмотренных схем отстройка разности мгновенных частот возбуждающих ФМ-импульсов от частоты комбинационного резонанса является линейной функцией времени задержки между возбуждающими ФМ-импульсами. Измерение интенсивности сигнала КАРС как функции времени задержки между импульсами накачки при этих условиях позволяет исследовать спектр нелинейной восприимчивости среды. Спектральное разре-

ние данного метода измерений определяется длительностями импульсов накачки. Использование импульсов пикосекундной длительности позволит достичь терагерцевого разрешения спектральных измерений. Диапазон спектральных измерений при этом определяется скоростью изменения частоты лазерных импульсов и длительностью импульса.

Во второй схеме один из импульсов накачки характеризуется линейной модуляцией частоты, а два других являются спектрально ограниченными. За счет перестройки мгновенной разности частот импульсов накачки вблизи комбинационного резонанса имеется возможность получения спектральной информации о среде за один лазерный импульс. Высокое спектральное разрешение в данной схеме четырехфотонной спектроскопии может быть достигнуто за счет использования современных методов измерения параметров сверхкоротких световых импульсов с высоким временным разрешением.

Авторы выражают благодарность К.Н.Драбовичу и В.В.Шувалову за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № 00-15-99304, Государственной научно-технической программы «Фундаментальная метрология», РФФИ (грант № 00-02-17567) и INTAS (грант № 97-0369).

- Leonhardt R., Holzapfel W., Zinth W., Kaiser W. *Chem.Phys.Letts*, **133**, 373 (1987).
- Fickenscher M., Laubereau A. *J.Raman Spectrosc.*, **21**, 857 (1990).
- Joo T., Dugan M.A., Albrecht A.C. *Chem.Phys.Letts*, **177**, 4 (1991).
- Fickenscher M., Purucker H.-G., Laubereau A. *Chem.Phys.Letts*, **191**, 182 (1992).
- Shkurinov A.P., Koroteev N.I., Jonusauskas G., Rulliere C. *Chem.Phys.Letts*, **223**, 573 (1994).
- Hayden C.C., Chandler D.W. *J.Chem.Phys.*, **103**, 10465 (1995).
- Motzkus M., Pedersen S., Zewail A.H. *J.Phys.Chem.*, **100**, 5620 (1996).
- Schmitt M., Knopp G., Materny A., Kiefer W. *Chem.Phys.Letts*, **280**, 339 (1997).
- Schmitt M., Knopp G., Materny A., Kiefer W. *J.Phys.Chem.A*, **102**, 4059 (1998).
- Chen T., Engel V., Heid M., Kiefer W., Knopp G., Materny A., Meyer S., Pausch R., Schmitt M., Schwoerer H., Siebert T. *Vibrational Spectrosc.*, **19**, 23 (1999).
- Lang T., Kompa K.-L., Motzkus M. *Chem.Phys.Letts*, **310**, 65 (1999).
- Nibbering E.T.J., Wiersma D.A., Duppen K. *Phys.Rev.Letts*, **68**, 514 (1992); Duppen K., de Haan F., Nibbering E.T.J., Wiersma D.A. *Phys.Rev.A*, **47**, 5120 (1993).
- Kohler B., Yakovlev V.V., Che J., Krause J.L., Messina M., Wilson K.R., Schwentner N., Whitnell R.M., Yan Y.J. *Phys.Rev.Letts*, **74**, 3360 (1995); Assion A., Baumert T., Helbing J., Seyfried V., Gerber G. *Chem.Phys.Letts*, **259**, 488 (1996).
- Cerullo G., Bardeen C.J., Wang Q., Shank C.V. *Chem.Phys.Letts*, **262**, 362 (1996).
- Lozovoy V.V., Antipin S.A., Gostev F.E., Titov A.A., Tovbin D.G., Sarkisov O.M., Vetchinkin A.S., Umanskii S.Ya. *Chem.Phys.Letts*, **284**, 221 (1998).
- Yakovlev V.V., Bardeen C.J., Che J., Cao J., Wilson K.R. *J.Chem.Phys.*, **108**, 2309 (1998).
- Dogariu A., Hagan D.J. *Optics Express*, **1**, 73 (1997).
- Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики* (М., Наука, 1989).
- Жёлтиков А.М., Коротеев Н.И. *УФН*, **169**, 385 (1999); Akimov D.A., Fedotov A.B., Koroteev N.I., Naumov A.N., Sidorov-Biryukov D.A., Zheltikov A.M., Miles R.B. *Optics Letts*, **24**, 478 (1999).

A.M.Zheltikov, A.N.Naumov. High-resolution four-photon spectroscopy with chirped pulses.

We propose new schemes of high-resolution coherent four-photon spectroscopy where chirped pulses are employed for the Raman excitation of a nonlinear medium. The use of linearly chirped pulses in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy allows the spectra of nonlinear susceptibility to be studied with a terahertz resolution by measuring the intensity of the signal emerging from four-wave mixing as a function of the delay time between the pump pulses. This approach can be also employed for single-pulse spectroscopy of nonlinear susceptibility.