

# Селективная фемтосекундная спектроскопия молекул в многоимпульсной технике наблюдения оптического эффекта Керра

С.А.Моисеев, В.Г.Никифоров

*Предложен метод многоимпульсной когерентной лазерной накачки фемтосекундными импульсами для регистрации оптического эффекта Керра с целью изучения молекулярных движений в жидкости. На основе феноменологической модели описания колебательно-вращательного движения органических молекул проведён теоретический анализ предлагаемого метода. Показана возможность использования многоимпульсной накачки для управления когерентным возбуждением молекулярных колебаний путем избирательного усиления или подавления отдельных внутримолекулярных мод, что в значительной степени облегчает расшифровку молекулярных движений и расширяет возможности когерентной спектроскопии молекул в жидкостях.*

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, когерентность, фемтосекундная спектроскопия.

## 1. Введение

Молекулярная динамика является предметом активного изучения, поскольку лежит в основе множества физических, химических и биологических процессов. В последние десятилетия при исследованиях молекулярной динамики наряду с классическими методами, такими как спектроскопия спонтанного рэлеевского и комбинационного рассеяния [1, 2], значительное внимание стало уделяться когерентным методам лазерной спектроскопии [3, 4]. Использование когерентных свойств в поведении молекул позволяет не только значительно увеличить отношение сигнал/шум, но и исследовать до этого скрытые движения квантовых объектов. Существенную информацию о динамике молекул можно получить с помощью методов стимулированной когерентной лазерной спектроскопии. Это связано с тем, что длительности лазерных импульсов, используемых в настоящее время, сопоставимы с периодом характерных молекулярных колебаний. Фемтосекундная техника способствует развитию новых методов когерентной молекулярной спектроскопии, а также методов контроля движения молекул в фотохимических реакциях [5].

Один из методов фемтосекундной спектроскопии, позволяющий наблюдать когерентные колебательные и вращательные движения молекул в жидкостях, основан на использовании оптического эффекта Керра (ОЭК), детектируемого с помощью оптического гетеродинамирования (техника гетеродинамирования ОЭК). Эта техника впервые была предложена для изучения вращательного движения молекул в экспериментах с нано- и пикосекундными лазерами [6, 7]. В настоящее время традиционно ис-

пользуется двухимпульсная схема эксперимента. Воздействие на жидкость первого лазерного импульса  $E_p$  вызывает когерентное движение молекул в объеме среды, благодаря чему наводится нестационарная анизотропная поляризуемость. Последующая свободная эволюция поляризуемости фиксируется слабым пробным лазерным импульсом  $E_o$ , воздействующим на среду с заданной задержкой  $\tau$  [8 – 10]. За счёт наведённой анизотропии линейно поляризованное пробное поле  $E_o$ , пройдя через среду, меняет свою исходную поляризацию. Это изменение регистрируется по интенсивности пробного поля (после прохождения им среды и анализатора, скрещенного с задающим поляризатором). В свою очередь временное поведение наведённой нестационарной анизотропной поляризуемости среды изучается с помощью оптического гетеродинамирования ОЭК при варьировании времени задержки  $\tau$  подачи пробного поля на среду. При оптическом гетеродинамировании с целью увеличения отношения регистрируемого сигнала к пробному используют поле локального осциллятора  $E_{loc}$ , поляризация которого перпендикулярна поляризации  $E_o$  [10].

Трудности в применении данного метода возникают при анализе эксперимента с многоатомными молекулами, когда интерпретация наблюдаемого сигнала осложняется наличием в нем суперпозиции большого числа колебаний и вращений молекул. Для преодоления подобных трудностей целесообразно использовать методы фемтосекундной многоимпульсной когерентной спектроскопии, например при исследовании стимулированного (трехимпульсного) фотонного эха, позволяющие в ряде случаев осуществлять когерентный контроль молекулярной динамики в жидкостях [11]. В настоящей работе мы предлагаем использовать технику спектроскопии оптического гетеродинамирования ОЭК в сочетании с многоимпульсной фемтосекундной накачкой. Предлагаемые нами многоимпульсные фемтосекундные когерентные спектроскопические схемы дают возможность селективно возбуждать различные молекулярные движения и, таким образом, облегчают процедуру их идентификации.

С.А.Моисеев, В.Г.Никифоров. Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7; e-mail: samoi@yandex.ru

Поступила в редакцию 28 мая 2004 г., после доработки – 15 сентября 2004 г.

## 2. Рабочая модель

Наведение оптической анизотропии при возбуждении молекул в жидкости фемтосекундными лазерными полями происходит, как правило, с участием трех механизмов: наводимых внутримолекулярных колебаний, когерентно возбуждаемых при комбинационном рассеянии [8], пространственной (ориентационной) анизотропии, вызываемой вращением молекул относительно направления поляризации лазерных импульсов, и электронной гиперполяризуемости, которая является отражением отклика электронных оболочек молекул на действие лазерного поля. Данные механизмы рассматриваются в настоящей работе на основе феноменологического подхода к описанию внутримолекулярных колебаний и вращений молекул в жидкостях – эффектов, вносящих основной вклад в ОЭК в изучаемых нами органических молекулярных системах.

Для описания внутримолекулярных колебаний будем использовать нормальные координаты колебаний  $\langle Q(t) \rangle_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), возбуждение которых при достаточно малой амплитуде описывается классическим уравнением осциллятора типа [4]. Поведение вращательных координат молекул  $\langle q(t) \rangle_m$  ( $m = 1, 2, \dots$ ) опишем на основе диффузионной модели [12]. Величина электронной гиперполяризуемости задается коэффициентом  $\beta$  в модели «мгновенного» нелинейного отклика электронной поляризуемости молекулы на электрическое поле лазерного импульса. В общем случае в системе молекул когерентно возбуждаются сразу несколько колебательных и вращательных мод, при этом сигнал, детектируемый при оптическом гетеродинамировании, является интегралом по относительно большому времени наблюдения  $T_r$  [13]:

$$I(\tau) = \frac{1}{T_r} \int_{-T_r/2}^{T_r/2} I(t, \tau) dt, \quad (1)$$

$$I(t, \tau) \propto \sum_{n,m} [2(\Delta\alpha_m \langle q(t) \rangle_m + \alpha_n \langle Q(t) \rangle_n) + 3\beta I_p(t)] E_o(t - \tau) E_{loc}(t - \tau), \quad (2)$$

где  $I(t, \tau)$  – мгновенная интенсивность сигнала;  $\Delta\alpha_m$  – коэффициент, пропорциональный анизотропной поляризуемости молекулы для моды  $m$ ;  $\alpha_n$  – колебательная поляризуемость молекулы, отвечающая моде  $n$ ;  $E_p(t)$ ,  $E_o(t)$ ,  $E_{loc}(t)$  – амплитуды напряженности импульса накачки, пробного импульса и поля локального осциллятора;  $\tau$  – время задержки между первым импульсом накачки и пробным импульсом.

При дальнейшем анализе используется формула (2) и учитывается многоимпульсный характер поля накачки. В случае двухимпульсной накачки имеем

$$I_p(t, t_p) = I_1 \exp\left(-\frac{t^2}{\tau_L^2}\right) + I_2 \exp\left[-\frac{(t - t_p)^2}{\tau_L^2}\right], \quad (3)$$

где  $\tau_L$ ,  $I_1$  и  $I_2$  – длительность и максимальные интенсивности каждого из импульсов;  $t_p$  – время задержки второго импульса.

Используя выражения для колебательных и вращательных координат  $\langle Q(t) \rangle_n$  и  $\langle q(t) \rangle_m$  в выбранной модели [13], находим для них следующие решения при возбуждении двухимпульсной накачкой (3):

$$\langle Q(t) \rangle_n = \frac{\alpha_n}{\omega_n} \int_0^t I_p(t - t', t_p) \exp\left(-\frac{t'}{T_{2n}}\right) \sin(\omega_n t') dt', \quad (4)$$

$$\langle q(t) \rangle_m = \Phi(t, 0, I_1)_m + \Phi(t, t_p, I_2)_m, \quad (5)$$

где  $\omega_n = (\Omega_{0n}^2 - T_{2n}^{-2})^{1/2}$ ;  $\Omega_{0n}$  и  $T_{2n}$  – собственная частота и время релаксации  $n$ -го колебания; функции  $\Phi(t, 0, I_1)_m$  и  $\Phi(t, t_p, I_2)_m$  описывают отклик молекул на действие первого и второго импульсов накачки и имеют вид

$$\Phi(t, t', I_{1,2})_m = \tau_L \xi_m(I_{1,2}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Dm}}\right) \times \exp\left\{-2\left[\frac{t'^2}{\tau_L^2} - \left(\frac{t'}{\tau_L} + \frac{\tau_L}{4\tau_{Dm}}\right)^2\right]\right\} \int_{a(t')_m}^{b(t,t')_m} \exp(-2x^2) dx; \quad (6)$$

$$a(t')_m = -\left(\frac{t'}{\tau_L} + \frac{\tau_L}{4\tau_{Dm}}\right); \quad b(t, t')_m = \frac{1}{\tau_L} - \left(\frac{t'}{\tau_L} + \frac{\tau_L}{4\tau_{Dm}}\right);$$

$$\xi_m(I_{1,2}) = \frac{1}{15} \frac{\Delta\alpha_m I_{1,2}}{kT\tau_{Dm}}; \quad (7)$$

$\tau_{Dm}$  – время релаксации вращательного движения молекулы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура среды.

Решения (4)–(7) в виде линейной суперпозиции откликов, отвечающих действию различных импульсов, справедливы при достаточно малых индуцируемых колебаниях и вращениях молекул в жидкости, характерных для большинства рассматриваемых экспериментов. Используя данные решения в выражении для мгновенной интенсивности  $I(t, \tau)$ , проанализируем закономерности поведения и методы изучения фемтосекундного сигнала (1) на примере органических молекул, содержащих бензолное кольцо.

## 3. Контроль вынужденных когерентных молекулярных колебаний

На рис.1 приведены рассчитанные сигналы оптического гетеродинамирования ОЭК бензонитрила  $C_7H_5N$ , возбуждаемого лазерными импульсами длительностью  $\tau_L = 80$  фс для двух различных времен задержки  $t_p$  между импульсами накачки. Там же показаны зависимости, отвечающие одноимпульсной и двухимпульсной схемам. В расчёте использовались параметры колебательно-вращательных движений (табл.1) и электронной гиперполяризуемости, приведённые в работе [13].

При задержке  $t_p = 820$  фс (рис.1,а) второй импульс вызывает усиление когерентных колебаний молекулы. В случае  $t_p = 490$  фс (рис.1,б) происходит деструктивная интерференция колебаний молекул. При соотношении интенсивностей первого и второго импульсов накачки  $I_1 : I_2 = 1 : 0.32$  когерентные колебания полностью прекращаются. При этом второй импульс замедляет скорость возбуждённых первым импульсом когерентных колебаний атомов в молекуле и подавляет их амплитуду.

Существует однозначная зависимость относительной интенсивности двух импульсов накачки от времени задержки  $t_p$ , при которой когерентные колебания подавляются наиболее эффективно. Было проведено численное моделирование зависимости  $I_2(t_p)$  с характерными для молекулы бензонитрила параметрами частот коле-

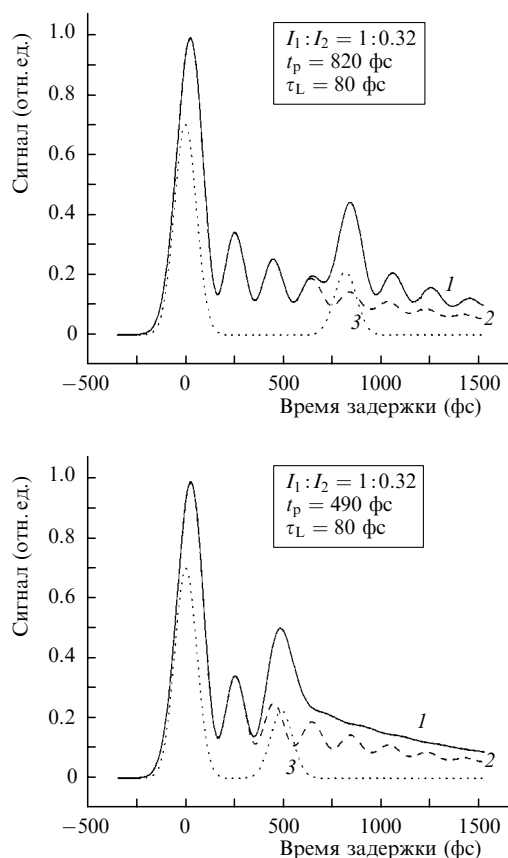


Рис.1. Рассчитанные сигналы оптического гетеродинамирования, полученные при исследовании ОЭК в  $C_7H_5N$  в случае двухимпульсного (1) и одноимпульсного (2) возбуждения, а также сигнал интенсивности накачки (3) при разных параметрах эксперимента.

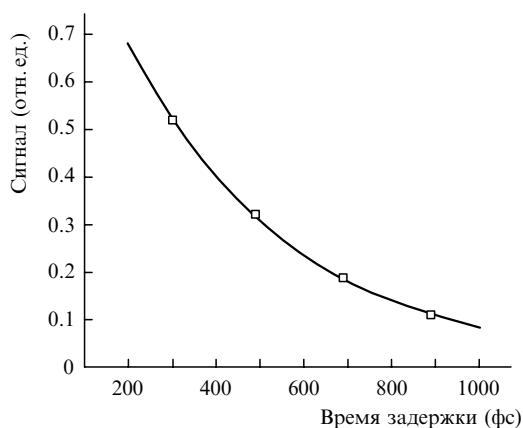


Рис.2. Зависимость относительной пиковой интенсивности второго импульса накачки  $I_2$  от времени задержки.

баний и времён релаксации (рис.2). Анализ функции  $I_2(t_p)$  показал, что она непосредственно отражает скорость ре-

лаксации амплитуды внутримолекулярных колебаний и в случае, изображённом на рис.2, соответствует экспоненциальному затуханию когерентных колебаний, т.е.  $I_2(t_p) \propto \exp(-t_p/T_1)$ . Характер скорости затухания когерентности в молекулярной системе может иметь более сложный вид, например для либрационных движений [14], и не описываться одноэкспоненциальным распадом. В этом случае использование двухимпульсной накачки в режиме максимального подавления внутримолекулярных когерентных колебаний позволит определить характер релаксации по виду функции  $I_2(t_p)$ , изучение которой даст информацию о релаксационных процессах отдельных молекулярных колебаний. Данная методика представляется интересной именно для исследования сложных сигналов ОЭК от многоатомных органических молекул.

#### 4. Выделение внутримолекулярных колебаний последовательностью из двух импульсов накачки

В фемтосекундных экспериментах по оптическому гетеродинамированию ОЭК отдельное место занимают исследования молекулярных структур, содержащих бензольное кольцо, сопряженное с несколькими радикалами типа  $-OH$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$  и т.д. Большая амплитуда оптического сигнала в этих соединениях обуславливается высокой поляризуемостью бензольного остова. При длительности импульса менее 80 фс создаются условия для возбуждения и регистрации колебаний нескольких радикальных групп молекул с близкими частотами. В этом случае отклики от разных колебаний будут накладываться друг на друга и затруднять идентификацию, в том числе из-за быстрой релаксации колебаний. К примеру, такой ситуации следует ожидать в экспериментах с молекулами ацетофенона и его производными, где, как показали результаты фемтосекундных экспериментов [14], внутримолекулярные колебания можно возбуждать достаточно длительными импульсами с временем автокорреляции 115 фс.

При использовании формул (1)–(7) нами был проведён расчет сигнала ОЭК с одноимпульсной накачкой длительностью 50 фс, включающий возбуждение двух молекулярных колебательных мод, каждая из которых слабо выделяется из общего наблюдаемого сигнала (рис.3). При обработке подобных экспериментальных данных решается обратная задача, в которой подбираются частоты колебаний, времена релаксации и коэффициенты поляризуемости. При этом точность расшифровки может быть затруднена неоднозначностью разложения общего сигнала на составляющие.

Для изучения особенностей поведения фемтосекундного сигнала в подобных веществах проанализируем простейшую ситуацию, когда на изучаемую молекулу, со-

Табл.1. Параметры частот внутримолекулярных колебаний и времён релаксации, использованные для построения зависимостей на рис.1–8 и параметры бензонитрила  $C_7H_5N$ .

Параметры расчётов для	Колебание 1		Колебание 2		Вращение 1	Вращение 2
	частота $\Omega_{01}$ ( $cm^{-1}$ )	время релаксации $T_{21}$ (пс)	частота $\Omega_{02}$ ( $cm^{-1}$ )	время релаксации $T_{22}$ (пс)	время релаксации $\tau_D$ (пс)	
рис.1,2,3,7	–	–	170	0.4	0.9	–
рис.4,5	132.5	0.8	170	0.8	0.9	0.1
рис.6,8	132.5	1.5	170	0.8	0.9	0.1
рис.9	132.5	0.8	170	0.8	0.9	0.1
$C_7H_5N$	–	–	170	0.4	0.9	–

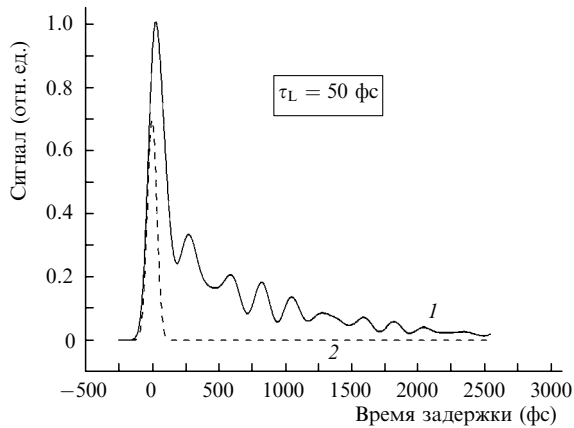


Рис.3. Рассчитанный сигнал оптического гетеродина ОЭК при нерегулярных колебаниях (1) и сигнал интенсивности накачки (2).

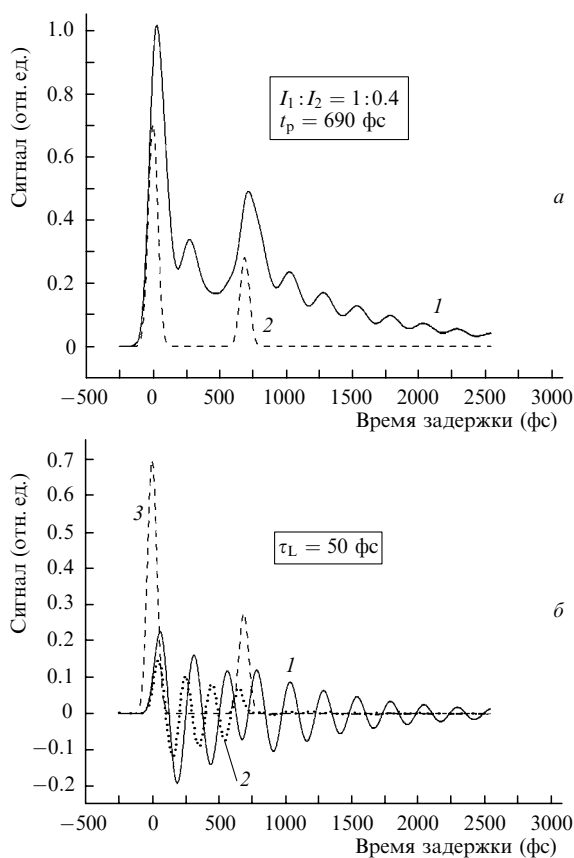


Рис.4. Рассчитанные сигналы, получаемые при оптическом гетеродина ОЭК в молекуле, состоящей из бензольного кольца и двух радикалов, при гашении одного из внутримолекулярных колебаний (сигналы ОЭК (1) и интенсивности накачки (2)) (а) и при подавлении осцилляций вторым импульсом (сигналы колебательных мод (1) и интенсивности накачки (3)) (б).

стоящую, к примеру, из бензольного кольца и двух близких по массам радикалов, действуют два возбуждающих импульса. Расчёт поведения данной молекулы показывает, что можно подобрать такие параметры второго импульса накачки (рис.4,а), при которых гасится одно из внутримолекулярных когерентных возбуждений. Это проявляется в наличии регулярных синусоидальных колебаний после воздействия второго импульса. Для иллюстрации на рис.4,б показаны отклики двух внутримолекулярных колебаний; видно, что второй импульс пода-

вляет амплитуду осцилляций одной из мод практически до нуля. Осуществляемый таким образом селективный контроль молекулярных колебательных мод позволяет с большой достоверностью определять амплитуды, частоты и времена релаксаций, особенно для сложных молекул.

## 5. Использование трёхимпульсной последовательности для селективного переменного возбуждения внутримолекулярных колебаний

Чтобы описать действие трёхимпульсной накачки на молекулярную систему, обобщим выражение (2), описывающее наблюдаемый в эксперименте сигнал, на случай многоимпульсного возбуждения. Для этого в (2) вместо (3)–(5) необходимо подставить выражения

$$I_p(t) = \sum_{i=1}^N I_i \exp \left[ -\frac{(t - t_p^{(i)})^2}{\tau_L^2} \right], \quad (8)$$

$$\langle q(t) \rangle_m = \sum_{i=1}^N \Phi(t, t_p^{(i)}, I_i)_m, \quad (9)$$

где  $N$  – число импульсов накачки;  $t_p^{(i)}$  – время задержки  $i$ -го импульса накачки. Как следует из (5) и (9), вращательная координата  $\langle q(t) \rangle_m$  является для импульсов накачки аддитивной величиной. Каждый импульс будет создавать добавочную пространственную анизотропию в среде, усиливая общий сигнал от вращательного движения.

Теперь, используя (2) вместе с (8) и (9), мы на примере модельного вещества (см. табл. 1) с двумя разными модами внутримолекулярных колебаний рассмотрим трёхимпульсную последовательность, которая позволяет селективно попеременно возбуждать когерентные колебания разных радикальных групп в молекуле. С этой целью воспользуемся результатами разд.4, полученными при возбуждении двумя первыми импульсами когерентных колебаний одной из мод (рис.5).

Как видно из рис.5, до момента действия третьего импульса имеют место когерентные колебания первой моды. Когерентные колебания второй моды в это время остаются невозбуждёнными. В данном состоянии интересна реакция системы на действие третьего импульса, который при определённых условиях может быть одно-

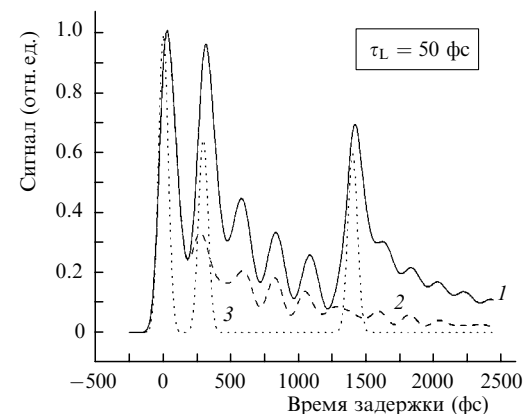


Рис.5. Рассчитанные сигналы ОЭК при трёхимпульсном (1) и одноимпульсном (2) возбуждении, а также сигнал интенсивности накачки (3) при  $t_p^{(2)} - t_p^{(1)} = 295 \text{ фс}$ ,  $I_2/I_1 = 0.65$ ,  $t_p^{(3)} - t_p^{(1)} = 1400 \text{ фс}$ ,  $I_3/I_1 = 0.6$ .

временно подавляющим для первой моды и возбуждающим для второй. Время задержки и относительная интенсивность третьего импульса, как и раньше, определяются частотой возбуждённого когерентного колебания и временем его релаксации. После действия третьего импульса активной становится вторая колебательная мода. В данных условиях, применяя третий импульс, мы можем «переключать» когерентное возбуждение между активной и пассивной колебательными модами. Дополняя трёхимпульсную последовательность следующими импульсами, можно вернуть возбуждение в исходную моду, и т. д. Естественно, что процессы релаксации будут ограничивать использование этого метода, тем не менее с его помощью можно увеличивать время жизни активных колебаний, а также изучать степень корреляции колебаний двух разных мод одной молекулы и долю переноса энергии между разными колебательными степенями в сложных молекулах.

## 6. Выделение вращательных молекулярных движений последовательностью из четырёх импульсов накачки

На примере модельной молекулы с одной активной колебательной модой рассмотрим четырёхимпульсное возбуждение, осуществляемое двумя парами импульсов. Интенсивности излучения и длительности импульсов, а также задержку во времени выберем такими, чтобы каждая пара импульсов возбуждала только вращательные молекулярные движения, не вызывая когерентных колебаний внутри молекулы (см. разд.4). На рис.6 изображена зависимость, моделирующая сигнал ОЭК с частотами колебаний и временами релаксации, характерными для молекулы бензонитрила (см. табл.1). Из рис.6 следует, что выбранная последовательность импульсов позволяет выделить и существенно усилить в наблюдаемом сигнале отклик от вращательного движения (неосциллирующий спадающий «хвост» кривой). Отметим, что пространственная анизотропия, вызванная вращательным движением молекул, с увеличением числа заданных пар импульсов может быть сохранена или усилена. Особенность предлагаемой последовательности заклю-

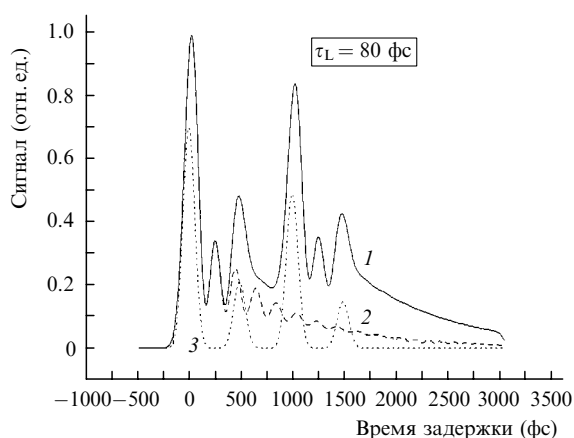


Рис.6. Рассчитанные сигналы ОЭК при четырёхимпульсном (1) и одноимпульсном (2) возбуждении, а также сигнал интенсивности накачки (3) при  $I_2/I_1 = I_4/I_3 = 0.3$ ,  $t_p^{(4)} - t_p^{(3)} = t_p^{(2)} - t_p^{(1)} = 490$  фс; задержка второй пары импульсов  $t_p^{(3)}$  относительно  $t = 0$  составляет 1000 фс.

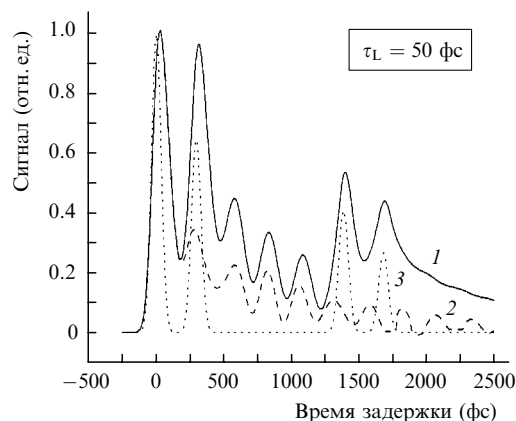


Рис.7. Рассчитанные сигналы ОЭК при четырёхимпульсном (1) и одноимпульсном (2) возбуждении, а также сигнал интенсивности накачки (3) при  $I_2/I_1 = I_4/I_3 = 0.65$ ,  $I_3/I_1 = I_4/I_2 = 0.41$ ,  $t_p^{(4)} - t_p^{(3)} = t_p^{(2)} - t_p^{(1)} = 295$  фс; задержка  $t_p^{(3)}$  второй пары импульсов относительно  $t = 0$  составляет 1385 фс.

чается в том, что при использовании сверхкоротких импульсов накачки внутримолекулярные колебания остаются невозбуждёнными. Это позволяет изучать механизмы возбуждения и релаксации вращательных движений молекулы в чистом виде, без «примеси» колебаний.

Четырёхимпульсную последовательность можно также использовать для подавления двух разных колебательных мод одной молекулы. Такой сигнал одноимпульсного возбуждения с нерегулярными колебаниями изображён на рис.3. Очевидно, что, подбирая время подачи второй пары импульсов, можно не только выделять, но и подавлять колебание активной моды без возбуждения пассивной (рис.7). Учёт особенностей релаксационных процессов скажется на относительной амплитуде колебаний второй пары импульсов, которая будет меньше первой. Таким образом, когерентные колебания обеих мод после действия всех четырёх импульсов будут подавлены.

## 7. Выделение внутримолекулярных колебаний последовательностью из четырёх импульсов накачки

Продолжая применять подход, использующий последовательность из двух пар импульсов с учётом фазы колебаний и момента действия импульсов накачки, можно добиться усиления когерентного колебания одной из внутримолекулярных мод (рис.8). Это достигается выбором соответствующего времени задержки действия на систему второй пары импульсов, интенсивностей и задержки внутри пары для достижения конструктивной интерференции возбуждений колебаний. В данном случае вторая пара импульсов выступает уже в роли усилителя выделенного молекулярного колебания. Расчёт сигнала ОЭК представлен на рис.8, где после действия последовательности из четырёх импульсов видны регулярные колебания с высокой амплитудой (для сравнения см. рис.5,а). Продемонстрированную на рис.8 возможность селективного когерентного возбуждения и усиления одного из внутримолекулярных колебаний, к примеру, можно использовать для усиления осцилляций радикальной группы типа  $-OH$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$  и т. д. с бензольным остовом целой молекулы.

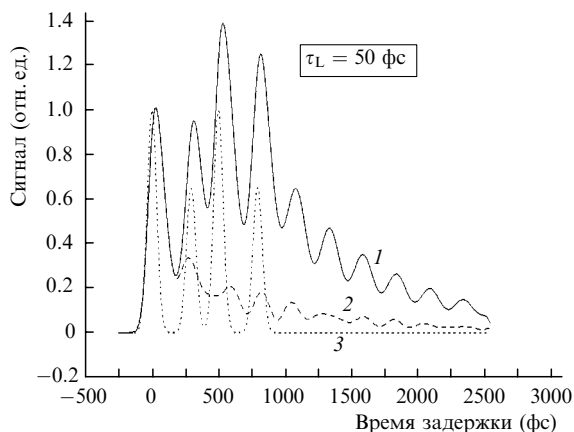


Рис.8. Рассчитанные сигналы ОЭК при четырёхимпульсном (1) и одноимпульсном (2) возбуждении, а также сигнал интенсивности накачки (3) при усилении колебаний одной из внутренних мод;  $t_p^{(3)} = 500$  фс,  $I_2/I_1 = I_4/I_1 = 0.3$ ,  $t_p^{(2)} - t_p^{(1)} = t_p^{(4)} - t_p^{(3)} = 295$  фс.

## 8. Заключение

В настоящей работе предложена многоимпульсная схема накачки для наблюдения методом оптического гетеродинамирования фемтосекундного ОЭК колебательно-вращательного движения молекул. Модельный подход к описанию колебательно-вращательного движения молекул в фемтосекундных экспериментах, развитый ранее в [13], показывает, что использование двух и более импульсов накачки в данных экспериментах позволяет осуществлять селективный контроль отдельных молекулярных мод, когерентно возбуждаемых в эксперименте. Как следует из расчётов для некоторых органических молекул, двухимпульсная накачка дает возможность реализовывать различные сценарии в когерентной молекулярной динамике. В частности, выбором параметров накачки можно полностью исключить возбуждение когерентных колебаний, усиливая при этом вращательное движение молекул. Этот режим возбуждения позволяет как изучать вращательное движение молекул, так и определять спектроскопические постоянные, отвечающие отдельным молекулярным колебаниям.

Часто вращательные движения сложных органических молекул в жидкости в пикосекундном диапазоне не могут быть описаны одной экспонентой с характерным временем релаксации, что обусловлено сложным характером молекулярных вращений, одной из причин которого может быть, как известно, образование кластеров в органических жидкостях. Мы полагаем, что использование предлагаемой методики позволит значительно облегчить экспериментальное исследование молекулярных вращений и их релаксации. В случае больших органических молекул, когда наблюдение фемтосекундного сигнала часто связано с регистрацией нескольких когерентных колебаний, предложенная в настоящей работе многоимпульсная техника накачки может, по нашему мнению, помочь эффективно выделять вращательные движения, определять параметры отдельных молекулярных колебаний и соответственно более точно раскладывать суммарный наблюдаемый сигнал на его составляющие.

Это возможно за счет того, что каждый импульс накачки даёт несколько дополнительных, варьируемых в эксперименте параметров, в то время как число неизвестных параметров в модели для интерпретации экспериментальных данных остаётся неизменным.

Отметим, что применение многоимпульсной схемы накачки с подавлением отдельного молекулярного колебания представляет интерес для молекул с двумя слабо связанными молекулярными колебаниями. В этом случае можно будет наблюдать за возбуждением когерентного колебания пассивной моды, вызванным взаимодействием с активной модой, или даже и управлять перекачкой энергии между ними, изменяя заданным образом фазы молекулярных колебаний. Таким образом, предлагаемые схемы многоимпульсной накачки можно попытаться применить для изучения слабых взаимодействий и корреляций между молекулярными колебаниями с различными степенями свободы. На наш взгляд, представляет также интерес применение предложенных схем возбуждения молекул для когерентного контроля быстрых стадий фотохимических процессов. Наконец, отметим, что в настоящее время становятся все более доступными фемтосекундные лазеры с длительностью импульсов до нескольких фемтосекунд. Использование таких лазеров в спектроскопии молекул будет связано с возбуждением большого числа колебательных мод, благодаря чему предлагаемые в настоящей работе варианты многоимпульсной когерентной накачки приобретут большую актуальность и потребуют дальнейшего анализа, учитывающего сложный характер молекулярных движений.

Работа поддержана грантами РФФИ № 03-03-96214, № 00-15-97410, грантом CRDF, фондом «Династия» и МЦФФМ и НИОКР № 06-6.3-154/2002.

1. Волькенштейн М.В. *Молекулярная оптика* (М.: ГИТТЛ, 1951, с. 740).
2. Ельяшевич М.А. *Атомная и молекулярная спектроскопия* (М.: Физматгиз, 1962, с. 892).
3. *Лазерная спектроскопия атомов и молекул*. Под ред. Г.Вальтера (М.: Мир, 1979, с. 430).
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, Физматлит, 1982, с. 544).
5. Zewail A.H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (Singapore: World Scientific Series in the 20-th Century Chemistry, 1994. p.912); Wiersma D.A. *Femtosecond Reaction Dynamics* (Amsterdam: North Holland, 1994); Baskin S., Zewail A.H. *J. Chem. Educ.*, **78**, 737 (2001).
6. Brewer R.G., Lee C.H. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 257 (1968).
7. Cubeddu R., Pollini R., Sacchi C.A., Svelto O. *Phys. Rev. A*, **2**, 1955 (1970).
8. Yong-Xin Yan, Edward B., Gamble Jr., Nelson K.A. *J. Chem. Phys.*, **83**, 5391 (1985).
9. Ruhman S., Joly A.G., Nelson K.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 460 (1988).
10. McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 443 (1988).
11. Pshenichnicov M.S., Boeij W.P., Wiersma D.A. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4701 (1996).
12. Шен И.Р. *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989, с. 557).
13. Lobkov V.S., Moiseev S.A., Nikiforov V.G., Salikhov K.M., Dunaev D.M. *Laser Phys.*, **13**, 1138 (2003).
14. Wang Y., Ushida K., Tominaga Y., Kira A. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 576 (1999).