

# Либрационное эхо: межмолекулярные взаимодействия в жидкости в субпикосекундном диапазоне

В.Г.Никифоров

*Проведено теоретическое исследование сверхбыстрого оптического эффекта Керра в жидкости при двухимпульсном лазерном возбуждении. Показано, что в жидкости возможно возбуждение комбинационного эха на либрационных частотах (либрационное эхо). Установлены следующие особенности либрационного эха: форма и амплитуда эха сильно зависят от локальной неоднородности среды и вида локальных потенциалов; в сигнале эха разделяются вклады фазовой и необратимой релаксации когерентных либраций молекул. На основании указанных свойств либрационного эха возможно изучение особенностей локальной организации жидкости с помощью селективной субпикосекундной спектроскопии молекулярных либраций.*

**Ключевые слова:** фемтосекундная спектроскопия, молекулярная динамика, рамановское эхо.

## 1. Введение

Межмолекулярные взаимодействия в жидкости традиционно являются предметом активного изучения. Интерес к таким взаимодействиям вызван огромным числом практических задач, так или иначе связанных с физическими и химическими процессами в жидкости. В частности химические реакции и биологические процессы, проходящие в жидкой фазе, напрямую зависят от характера взаимодействия молекул [1].

Динамика молекул в жидкой фазе в значительной мере определяется параметрами локальных потенциалов, создающихся при взаимодействии молекул с ближайшим окружением. Равновесные положения молекул, не остающиеся неизменными, определяются локальными потенциалами [2, 3]. Существует среднее время нахождения частицы в заданном положении, по истечении которого частица совершает перескок в новое локальное равновесное состояние. Такой диффузионный тип движения характерен как для поступательных, так и для вращательных движений. В настоящей работе изучаются либрации молекул (вращательные качания около равновесного положения), которые совершаются между вращательными диффузионными перескоками. Поскольку характер либраций непосредственно определяется видом локальных потенциалов, информацию о межмолекулярных взаимодействиях можно получать на основании анализа особенностей молекулярных либраций [4, 5].

Существуют различные теоретические подходы к описанию локальной организации жидкости. Например, согласно кинетической теории жидкости [3], число молекул ближайшего окружения (для небольших молекул) составляет  $\sim 10$ , что позволяет рассматривать либраци-

онные колебания как гармонические. Теория свободного объема [6] предлагает противоположный подход, в котором характер либраций считается принципиально ангармоничным. Предполагается, что вид локального потенциала в жидкости при комнатной температуре близок к прямоугольному, и молекула между стенками потенциала совершает свободные движения. Наличие различных моделей локальной организации жидкости связано, по видимому, с тем, что экспериментальное изучение либраций является непростой задачей. Либрации относятся к низкочастотным молекулярным колебаниям в спектральной области от единиц до  $100 \text{ см}^{-1}$ , они имеют инерционный характер и чрезвычайно короткое время релаксации: согласно работам [7–11], либрационный отклик полностью затухает за время менее 1 пс. Соответственно в этих условиях спектроскопии магнитного резонанса и стационарного комбинационного рассеяния, широко применяющиеся для изучения молекулярной динамики в жидкости, не позволяют проводить детальных исследований.

В настоящей работе изучение либраций опирается на возможности фемтосекундной спектроскопии [12–14], использующей оптическую схему накачивающий импульс – пробный импульс. Эта схема вместе с методом регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра (ОЭК) [15] позволяет исследовать молекулярную динамику с фемтосекундным разрешением [7, 16]. Эксперименты по сверхбыстрому ОЭК основываются на нелинейно-оптическом процессе четырехволнового смешения. Суть метода заключается в наведении динамической анизотропии поляризуемости среды накачивающим лазерным импульсом с последующим зондированием изменения поляризуемости во времени слабым пробным импульсом. В эксперименте регистрируются следующие молекулярные отклики: отклик кубической электронной гиперполяризуемости, отклик внутримолекулярных колебаний, отклик вращательной диффузии и, наконец, либрационный отклик [7–11]. Одновременная регистрация указанных сигналов в известной степени затрудняет анализ молекулярной динамики. Однако существуют под-

**В.Г.Никифоров.** Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский Тракт, 10/7; e-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 22 апреля 2007 г., после доработки – 26 октября 2007 г.

ходы [9, 15, 17–19], позволяющие разделять сигнал ОЭК на составляющие отклики и, таким образом, изучать интересное молекулярное движение.

Исследование либраций молекул ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$ , триметилацетонитрила  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$ , фтороформа  $\text{CHF}_3$  и хлороформа  $\text{CHCl}_3$  на основе регистрации сверхбыстрого ОЭК [20] показали, что быстрая релаксация либрационного отклика осуществляется за счет дефазировки когерентных либраций молекул вследствие локальной неоднородности среды, приводящей к широкому спектру частот либраций молекул. В этой ситуации при одноимпульсном возбуждении быстрая фазовая релаксация затрудняет изучение необратимых релаксационных процессов. Известно, что в ряде случаев когерентный контроль динамики молекул дает дополнительные возможности для исследования молекулярных процессов [21–23]. Когерентный контроль реализуют, например, при использовании последовательности накачивающих импульсов в экспериментах по стимулированному фотонному эху [24] и комбинационному эху на частотах внутримолекулярных колебаний [25]. В работе [26] показано, что многоимпульсное возбуждение среды в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК также позволяет осуществлять селективное управление колебательной динамикой молекул. В настоящей работе теоретически исследуется двухимпульсное возбуждение в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК для спектроскопии молекулярных либраций. В рамках феноменологического подхода рассматриваются условия возбуждения и регистрации комбинационного эха на либрационных частотах – либрационного эха – и обсуждается возможность его использования для определения вида локального потенциала и особенностей релаксационных процессов в жидкости.

## 2. Либрационный отклик в сигнале сверхбыстрого ОЭК

Из всех колебательно-вращательных откликов в сигнале сверхбыстрого ОЭК нас интересует та составляющая сигнала, которая формируется когерентными либрациями молекул. При рассмотрении либраций сосредоточимся на случае аксиальной симметрии молекул. Такие молекулы (например, ацетонитрил, хлороформ, сероуглерод и др.) являются традиционными объектами исследования колебательно-вращательной динамики в жидкости. В эксперименте вращательные движения молекул инициируются линейно поляризованным импульсом накачки длительностью 10–100 фс. Примем, что в лабораторной системе координат (ЛСК) накачивающий импульс распространяется вдоль оси  $Z$ , а направление его поляризации совпадает с осью  $Y$ . Для молекул с аксиальной симметрией две компоненты тензора поляризуемости  $\alpha$  в молекулярной системе координат запишем следующим образом:  $\alpha_{xx} = \alpha_{zz} = \alpha_{\perp}$ . Кроме того, имеется выделенное направление вдоль оси  $y$  с компонентой  $\alpha_{yy} = \alpha_{\parallel}$ . Угол между выделенной осью  $y$  молекулы и направлением поляризации накачивающего импульса, т. е. осью  $Y$  в ЛСК, обозначим через  $\theta(t)$ . Угол  $\theta(t)$  вместе с углом  $\varphi(t)$ , определяющим поворот молекулярной оси  $u$  вокруг лабораторной оси  $Y$ , характеризует направление молекулы в среде. Тензор поляризуемости среды, необходимый для расчета поляризации пробного импульса на выходе из образца, получается усреднением тензора молекулярной поляризуемости по всем направлениям

молекул в жидкости. Примем, что в отсутствие внешнего возбуждения молекулы находятся в равновесных положениях, которые обозначим углами  $\theta_0$  и  $\varphi_0$ . Это соответствует однородному распределению направлений молекул в жидкости и изотропному состоянию среды. Известно, что для рассматриваемых нами молекул либрации, возбуждаемые накачивающим импульсом, характеризуются небольшими углами отклонения от равновесного положения  $|q| < 10^0$  [20]. Это позволяет задать ориентацию молекул следующим образом:

$$\begin{aligned}\theta(t) &= \theta_0 + q_{\theta}(\theta_0, t), \\ \varphi(t) &= \varphi_0 + q_{\varphi}(\theta_0, t),\end{aligned}\quad (1)$$

где углы  $q_{\theta}(\theta_0, t)$  и  $q_{\varphi}(\theta_0, t)$  обусловлены отклонениями от равновесного положения  $\theta_0$  и  $\varphi_0$ . Важно отметить, что в выбранной нами ЛСК энергия взаимодействия  $U$  поля накачивающего импульса  $E_p(t)$  с молекулой может быть записана как  $U(\theta_0, t)|_{|q(\theta_0)| < \theta_0} = -\alpha_{\text{lab}}(\theta_0)E_p(t)E_p(t)$  (где  $\alpha_{\text{lab}}(\theta_0)$  – тензор поляризуемости молекулы в ЛСК) и будет зависеть только от угла  $\theta$ . Таким образом, либрации, возбуждаемые импульсом накачки, не будут оказывать влияния на равновесное распределение молекул по углам  $\varphi$ , т. е.  $q_{\varphi}(t) = 0$  и  $\varphi(t) = \varphi_0$ .

В эксперименте обычно измеряют интенсивность пробного импульса, прошедшего через скрещенные поляризатор и анализатор, между которыми находится изучаемый образец. До образца направление линейной поляризации пробного импульса составляет угол  $45^\circ$  с направлением поляризации накачивающего импульса. Часто в экспериментах для усиления наблюдаемого сигнала используется оптическое гетеродинамирование [27, 28]. Для этого поле пробного импульса  $E_0(t)$  смешивается с так называемым полем локального осциллятора  $E_{\text{loc}}(t)$ , имеющим ту же частоту, что и пробный импульс, и фазовый сдвиг  $\pi/2$  относительно  $E_0(t)$ . В этих условиях интегральная интенсивность пробного луча после анализатора определяется анизотропией поляризуемости среды в момент зондирования, который задается задержкой  $\tau$  между первым накачивающим и пробным импульсами:

$$S_{\text{het}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt E_0(t - \tau) E_{\text{loc}}(t - \tau) Q(t), \quad (2)$$

$$Q(t) = 2\alpha_{\perp} \int_0^{\pi} d\theta_0 \sin(\theta_0) \sin(2\theta_0) q_{\theta}(\theta_0, t), \quad (3)$$

где  $S_{\text{het}}(\tau)$  – наблюдаемый гетеродинарный сигнал;  $Q(t)$  – совокупный либрационный отклик; величина  $\alpha_{\perp} = \frac{1}{4}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$  отражает степень анизотропии поляризуемости молекулы. Согласно (2) наблюдаемый сигнал  $S_{\text{het}}(\tau)$  полностью определяется параметрами пробного импульса  $E_0(t)$  и поля локального осциллятора  $E_{\text{loc}}(t)$ , а также функцией совокупного либрационного отклика  $Q(t)$ , зависящего от состояния среды в момент зондирования. Таким образом, предметом последующих вычислений будет функция  $Q(t)$ .

## 3. Либрационное эхо

Поскольку в выражении (3) совокупный либрационный отклик  $Q(t)$  не зависит от  $q_{\varphi}(t)$ , далее мы опустим индекс  $\theta$  у функции  $q_{\theta}(t)$ , и будем писать  $q(t)$ . Характер

возбуждаемых либраций молекул зависит от формы локального потенциала  $V(q)$  и энергии взаимодействия поля накачивающего импульса с наведенным дипольным моментом молекулы. Локальный потенциал  $V(q)$  формируется всеми взаимодействиями молекулы с ближайшим окружением. В рамках рассматриваемой феноменологической модели уравнение, которое описывает либрации молекулы с равновесной ориентацией  $\theta_0$ , с учетом необратимых релаксационных потерь, моделируемых трением в системе, имеет следующий вид:

$$J_{\perp} \frac{d^2}{dt^2} q(\theta_0, t) + 2J_{\perp} T_1^{-1} \frac{d}{dt} q(\theta_0, t) + \frac{d}{dq(\theta_0, t)} V(q(\theta_0, t)) + \frac{d}{d\theta_0} U(\theta_0, t) = 0, \quad (4)$$

где  $J_{\perp} = J_{xx} = J_{zz}$  – момент инерции молекулы относительно осей  $x$  и  $z$  молекулярной системы координат;  $T_1$  – время необратимой релаксации. Для моделирования молекулярных либраций в чистых жидкостях выберем наиболее простой симметричный вид ангармонического локального потенциала:

$$V_{\text{an}}(q) = e(\eta q^2 + q^4), \quad (5)$$

где  $e$  и  $\eta$  – константы, задающие форму потенциала.

С целью качественного анализа либраций молекул в условии двухимпульсного возбуждения рассмотрим сначала случай слабой ангармоничности локального потенциала ( $\eta \gg 1$ ). Уравнение (4) с учетом (5) принимает вид

$$\frac{d^2}{dt^2} q(\theta_0, t) + \frac{2}{T_1} \frac{d}{dt} q(\theta_0, t) + \Omega_{\text{lib}}^2 q + \gamma q^3 = F(\theta_0, t), \quad (6)$$

где для удобства введены следующие обозначения:  $\gamma = 4eJ_{\perp}^{-1}$ ;  $F(\theta_0, t) = \frac{1}{2}\alpha - 2J_{\perp}^{-1} \sin(2\theta_0)I_p(t)$ ;  $I_p(t)$  – интенсивность импульса накачки;  $\Omega_{\text{lib}} = (2e\eta J_{\perp}^{-1})^{1/2}$ . Слабая ангармоничность определяет условие  $\Omega_{\text{lib}}^2 \gg \gamma$ , которое позволяет получить решение с учетом слагаемого  $\gamma q^3$  в первом порядке теории возмущений:

$$q(\theta_0, t) = \Omega_1^{-1} \int_0^t d\tau_1 F(\theta_0, t - \tau_1) \xi(\tau_1) - \Omega_1^{-4} \gamma \int_0^t d\tau_2 \xi(\tau_2) \left[ \int_0^{t-\tau_2} d\tau_1 F(\theta_0, t - \tau_2 - \tau_1) \xi(\tau_1) \right]^3, \quad (7)$$

где  $\xi(t) = \exp(-T_1^{-1}t) \sin(\Omega_1 t)$  и  $\Omega_1(\Omega_{\text{lib}}) = (\Omega_{\text{lib}}^2 - T_1^{-2})^{-1/2}$ . Первое слагаемое в (7) соответствует отклику системы с гармоническим потенциалом  $V_{\text{h}}(q) = e\eta q^2$  на воздействие накачивающих импульсов. Второе слагаемое является нелинейным откликом, который, в частности, описывает формирование либрационного эха. Рассмотрим нелинейный отклик при воздействии двух накачивающих импульсов равной интенсивности, огибающая которых имеет прямоугольную форму:

$$I_p = \begin{cases} I, & t \in (0, \tau_p) \cup (t_1, t_1 + \tau_p) \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (8)$$

где  $\tau_p$  – длительность каждого импульса;  $t_1$  – время задержки между импульсами;  $I$  – интенсивность импульса.

В результате подстановки (8) в (7) и соответствующих вычислений получается довольно громоздкое выражение. Поэтому для качественного анализа рассмотрим лишь случай  $T_1 \rightarrow \infty$  и только те слагаемые, которые формируют либрационное эхо. В рамках указанных ограничений окончательное выражение таково:

$$q_{\text{echo}}(\Omega_{\text{lib}}, \theta_0, t) = \frac{3}{4} \left[ \frac{\alpha - I \sin(2\theta_0)}{2J_{\perp}} \right]^3 \Omega_{\text{lib}}^{-8} \gamma \times \Theta(\Omega_{\text{lib}} \tau_p) \cos(\Omega_{\text{lib}}(t - 2t_1)), \quad (9)$$

$$\Theta(x) = -\cos x(1 - \cos x)^2. \quad (10)$$

Выражение для либрационного эха  $Q_{\text{echo}}(t)$  получается после усреднения (9) по всем ориентациям молекул  $\theta_0$  и либрационным частотам:

$$Q_{\text{echo}}(t) \propto \gamma \int_0^{\infty} d\Omega_{\text{lib}} \rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}) \Omega_{\text{lib}}^{-8} \Theta(\Omega_{\text{lib}} \tau_p) \times \cos(\Omega_{\text{lib}}(t - 2t_1)). \quad (11)$$

Для вычисления (11) требуется знать функцию распределения  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$ . Однако, вне зависимости от функции распределения, согласно (11) в момент времени  $t = 2t_1$  происходит фазировка осцилляций, чем и обуславливается появление либрационного эха. Форма эха зависит от функции распределения  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$ , что, в частности, можно использовать для определения вида функций  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$  путем моделирования экспериментальных данных на основании (11). Важно также отметить, что амплитуда сигнала эха зависит от параметров возбуждающих импульсов. Функция  $\Theta(x)$ , входящая в (11), является периодической, и наибольший вклад в формирование эха будут давать либрационные моды с частотами  $\Omega_{\text{lib}} = \pi(1 + 2k)/\tau_p$ ,  $k = 0, 1, \dots, \infty$ .

Выражение (11) получено без учета необратимой релаксации, которая также будет влиять на амплитуду эха. Но даже в отсутствие необратимой релаксации второе слагаемое в выражении (7), описывающее либрационное эхо, гораздо меньше первого, определяющего индукционный отклик системы после каждого накачивающего импульса. Рассмотренный выше случай слабой ангармоничности локального потенциала  $V_{\text{an}}(q)$  важен для качественного анализа возможности возбуждения либрационного эха. Однако с экспериментальной точки зрения регистрация такого слабого сигнала на фоне остальных колебательно-вращательных откликов, формирующих сверхбыстрый ОЭК, будет затруднительна.

Практический интерес представляет случай возбуждения либрационного эха, когда локальный потенциал (5) является существенно ангармоничным ( $\eta \leq 1$ ). Для анализа данной ситуации было проведено численное моделирование либрационного отклика  $Q(t)$  на основании выражения (3) и уравнения (6) с учетом распределения  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$ . В работе [20] найдено, что для простых молекул с аксиальной симметрией типа ацетонитрила функция  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$  очень близка к функции распределения Максвелла:

$$\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}) \propto \Omega_{\text{lib}}^2 \exp\left(-\frac{\Omega_{\text{lib}}^2}{2\Delta\Omega_{\text{lib}}^2}\right), \quad (12)$$

где  $\Delta\Omega$  – ширина функции распределения (к примеру, для жидкого ацетонитрила при комнатной температуре  $\Delta\Omega_{\text{lib}} = 42 \text{ см}^{-1}$ ). При моделировании для учета неоднородности локальных потенциалов использовалось распределение (12). Предполагалось также, что в выражении для ангармонического потенциала (5)  $\eta$  – постоянная величина. На основании (5) зависимость  $\gamma(\Omega_{\text{lib}})$  в уравнении молекулярных либраций (6) имеет следующий вид:

$$\gamma(\Omega_{\text{lib}}) = 2\eta^{-1}\Omega_{\text{lib}}^2. \tag{13}$$

Сделанное допущение эквивалентно предположению о том, что в жидкости все локальные потенциалы обладают одинаковым ангармонизмом, несмотря на разную ширину потенциальной ямы.

Моделирование в первую очередь было ориентировано на реальные экспериментальные возможности и параметры изучаемой среды. Огибающие импульсов задавались гауссовой функцией, близкой по форме к экспериментальным импульсам:

$$I_p(t) = I \exp(-t^2/\tau_p^2) + I \exp[-(t - t_1)^2/\tau_p^2]. \tag{14}$$

В рамках указанной модели численный анализ показал следующие особенности формирования либрационного отклика. Либрационные отклики молекул с гармоническим потенциалом и сильно ангармоничным потенциалом ( $\eta \ll 1$ ) различаются. Характер сильной ангармоничности локальных потенциалов может быть установлен при одноимпульсном возбуждении. В отличие от отклика молекул, находящихся в гармоническом потенциале, форма отклика молекулярных либраций в случае ангармонического потенциала меняется в зависимости от интенсивности накачивающего импульса (рис.1). Однако следует отметить, что при малой интенсивности накачивающего импульса либрационный отклик имеет практически такой же вид, как и отклик молекул, находящихся в гармоническом потенциале. Поэтому если в эксперименте нет возможности исследовать образец импульсами высокой интенсивности и варьировать интенсивность импульсов в широком диапазоне, то установить степень ангармоничности локальных потенциалов при одноимпульсном возбуждении невозможно.

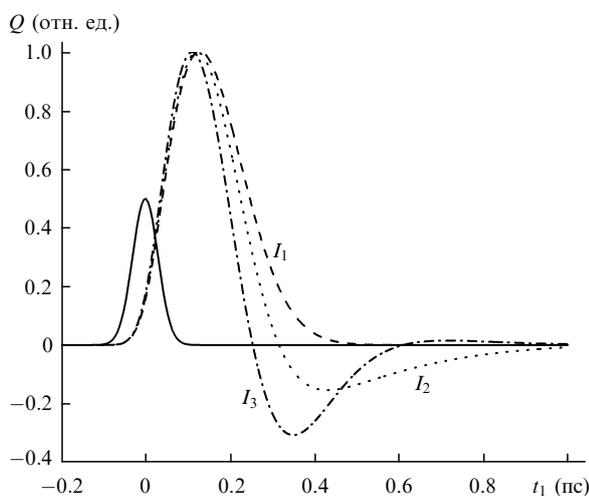


Рис.1. Либрационный отклик  $Q$  при разных интенсивностях  $I$  одиночного накачивающего импульса ( $I_1 : I_2 : I_3 = 1 : 100 : 200$ ) и  $\Delta\Omega_{\text{lib}} = 42 \text{ см}^{-1}$ ,  $\eta \approx 10^{-2}$ . Сплошная кривая – огибающая накачивающего импульса длительностью  $\tau_p = 40$  фс.

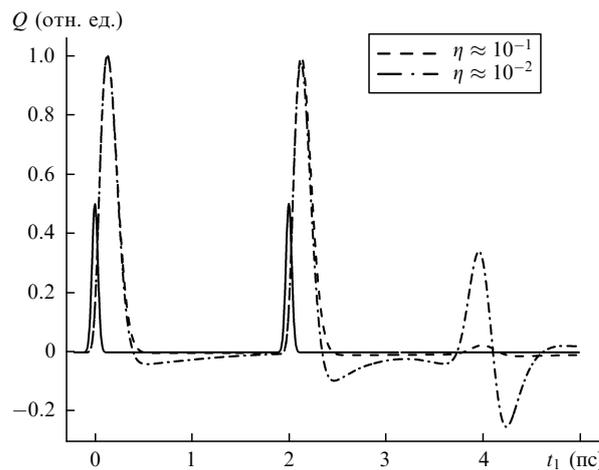


Рис.2. Либрационный отклик  $Q$  при разных значениях параметра ангармонизма локальных потенциалов  $\eta$  в случае накачки двумя импульсами с временем задержки между ними  $t_1 = 2$  пс;  $\Delta\Omega_{\text{lib}} = 53 \text{ см}^{-1}$ . Сплошная кривая – огибающая накачивающих импульсов длительностью  $\tau_p = 40$  фс.

Выше было установлено, что при двухимпульсном возбуждении в момент времени  $t = 2t_1$  возникает либрационное эхо. Численное моделирование показало, что амплитуда эха существенно зависит от  $\eta$ . Из рис.2 видно, что при  $\eta \geq 1$  амплитуда эха мала по сравнению с откликами, непосредственно следующими за накачивающими импульсами. С увеличением ангармоничности локальных потенциалов амплитуда эха возрастает и при  $\eta \propto 10^{-2}$  становится соизмеримой с амплитудой либрационного отклика. Такое поведение либрационного эха позволяет исследовать характер ангармоничности локальных потенциалов при небольшой интенсивности накачивающих импульсов, что невозможно в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК с одноимпульсным возбуждением.

Так же как и в рассмотренном выше случае слабой ангармоничности, характер отклика сильно зависит от вида функции  $\rho_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}})$  (рис.3), который оказывает влияние как на сигнал, следующий непосредственно за накачивающими импульсами, так и на сигнал эха. Отметим, что данная зависимость может быть использована для опре-

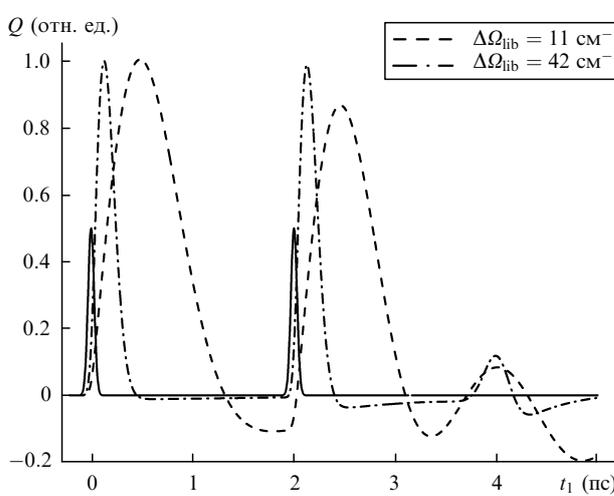


Рис.3. Либрационный отклик  $Q$  при разных значениях ширины функции распределения либрационных частот  $\Delta\Omega_{\text{lib}}$  и  $\eta = 10^{-2}$ . Сплошная кривая – огибающая накачивающих импульсов длительностью  $\tau_p = 40$  фс,  $t_1 = 2$  пс.

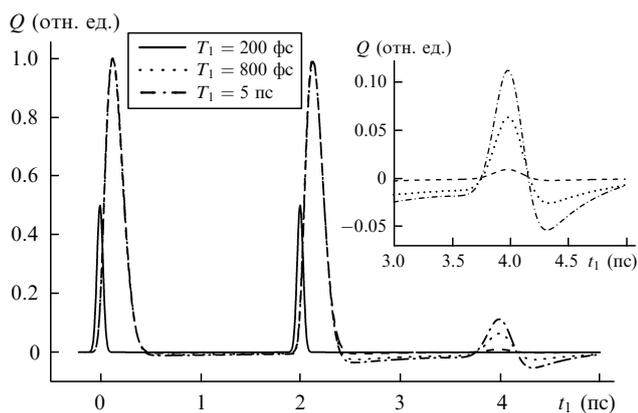


Рис.4. Либрационный отклик  $Q$  при разных значениях времени релаксации  $T_1$  и  $\eta \approx 10^{-2}$ ,  $\Delta\Omega_{\text{lib}} = 42 \text{ см}^{-1}$ . Сплошная кривая – огибающая накачивающих импульсов длительностью  $\tau_p = 40 \text{ фс}$ ,  $t_1 = 2 \text{ пс}$ . На вставке – сигнал либрационного эха.

деления вида функции распределения при анализе экспериментальных данных.

Хорошо известно, что возбуждение спинового эха [29] в экспериментах по магнитному резонансу или возбуждение фотонного эха [30] в лазерной спектроскопии позволяют разделять вклады фазовой и необратимой релаксации. Из рис.4 следует, что амплитуда либрационного эха чувствительна к скорости необратимой релаксации, которая моделируется слагаемым  $2J_{\perp} T_1^{-1} (dq/dt)$  в уравнении либраций (4). Соответственно анализ зависимости амплитуды либрационного эха от времени задержки между накачивающими импульсами позволяет разделять вклады фазовой и необратимой релаксаций в либрационный отклик (3), что дает возможность детального исследования процессов релаксации либраций молекул в жидкости на субпикосекундных временах.

#### 4. Заключение

Локальная неоднородность жидкости приводит к тому, что молекулы совершают либрации в разных потенциальных ямах. Это в свою очередь приводит к разбросу собственных частот либраций молекул. В работе [20] представлены результаты исследования вращательной динамики молекул с аксиальной симметрией в жидкости в эксперименте по сверхбыстрому ОЭК с одним накачивающим импульсом. Эти исследования позволили определить вид функции распределения либрационных частот, а также провести качественный анализ влияния пространственного строения молекул на локальные потенциалы в жидкостях. Согласно [20] полное затухание либрационного отклика на временах до 1 пс при одноимпульсном возбуждении определяется главным образом фазовой релаксацией. Одним из основных механизмов необратимой релаксации либраций молекул является вращательная диффузия, когда молекулы из одного равновесного положения перепрыгивают в другое. Для исследуемых в [20] жидкостей время релаксации отклика вращательной диффузии значительно превышает время полного затухания либрационного отклика. Это указывает на то, что фазовая релаксация в сигнале ОЭК маскирует необратимые потери энергии либраций при одноимпульсном возбуждении. Таким образом, информация о необратимой релаксации в экспериментах с одним накачивающим импульсом остается недоступной.

В настоящей работе рассмотрено применение последовательности из двух накачивающих импульсов в эксперименте по сверхбыстрому ОЭК с целью исследования молекулярных либраций в жидкости на субпикосекундных временах. В рамках феноменологической модели показано, что в жидкости возможно возбуждение эха на либрационных частотах по рамановскому механизму благодаря локальной неоднородности молекулярных потенциалов, которая приводит к разбросу либрационных частот. Важно отметить следующие возможности исследования либраций молекул в жидкости при возбуждении либрационного эха в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК:

1. Зависимость амплитуды эха от скорости необратимой релаксации позволяет разделять вклады фазовой и необратимой релаксаций. Регистрация амплитуды либрационного эха в зависимости от времени задержки между первым и вторым накачивающими импульсами дает информацию о необратимой релаксации молекулярных либраций, что, как было отмечено выше, невозможно в традиционных экспериментах по регистрации сверхбыстрого ОЭК.

2. При недостаточной интенсивности накачивающих импульсов отклики молекулярных либраций слабо зависят от параметра ангармоничности  $\eta$  и по форме близки к либрационным откликам молекул в гармонических потенциалах. Отмеченная особенность препятствует изучению формы локальных потенциалов исходя только из анализа либрационного отклика при одноимпульсном возбуждении. Заметим, что сигнал либрационного эха существенно зависит от параметра  $\eta$ , определяющего характер ангармоничности локальных потенциалов. Это позволяет в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК с двухимпульсным возбуждением на основе анализа либрационного эха извлекать информацию о степени ангармонизма локальных потенциалов и, следовательно, об особенностях локальной организации жидкости. При этом важно, что для возбуждения либрационного эха не требуется варьировать интенсивность накачивающих импульсов в широком диапазоне и/или использовать импульсы большой интенсивности. Отметим, что информация о форме локальных потенциалов необходима для развития теоретических подходов, описывающих локальную неоднородность жидкости в субпикосекундном диапазоне, что является важной с фундаментальной точки зрения задачей.

Таким образом, проведенное моделирование двухимпульсного возбуждения в экспериментах по сверхбыстрому ОЭК показало, что в жидкости возможно возбуждение комбинационного эха на либрационных частотах в субпикосекундном диапазоне. Анализ особенностей формирования эха демонстрирует возможность изучения межмолекулярных взаимодействий с применением спектроскопии молекулярных либраций в жидкости на субпикосекундных временах.

Работа поддержана грантом Президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ 6213.2006.2 и РФФИ (грант № 06-02-16491а).

1. Lehn J.M. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives* (New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1995, p. 333).
2. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. *Химическая кинетика* (М.: Химия, 2000).
3. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкости* (М.: изд-во АН

- СССР, 1945).
4. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. *УФН*, **178**, 884 (2006).
  5. Emde M.F., Baltuska A., Kummrow A., Pshenichnikov M.S., Wiersma D.A. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4645 (1998).
  6. Бурштейн А.И., Солоухин Р.И. *Физика молекулярных и сплошных сред* (Новосибирск: изд. НГУ, 1972).
  7. McMorow D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 443 (1988).
  8. Kalpouzos C., McMorow D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 138 (1988).
  9. McMorow D., Lotshaw W.T. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10395 (1991).
  10. Ruhman S., Kohler B., Joly A.G., Nelson K.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 470 (1988).
  11. Wang Y., Ushida K., Tominaga Y., Kira A. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 576 (1999).
  12. Reid G. D., Wynne K. *Ultrafast Laser Technology and Spectroscopy in Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R.A. Meyers (Ed.) (Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 13644–13670).
  13. Link S., Durr H.A., Eberhardt W. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 7873 (2001).
  14. Steinmeyer G. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **5**, R1 (2003).
  15. Sala K., Richardson M.C. *Phys Rev. A*, **12**, 1036 (1975).
  16. Righin R. *Science*, **262**, 1389 (1993).
  17. McMorow D. *Opt. Commun.*, **86**, 236 (1991).
  18. Kohler B., Nelson K.A. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2**, SA109 (1990).
  19. Lobkov V.S., Moiseev S.A., Nikiforov V.G., Salikhov K.M., Dunaev D.M. *Laser Phys.*, **13**, 1138 (2003).
  20. Никифоров В.Г., Лобков В.С. *Квантовая электроника*, **36**, 984 (2006).
  21. 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. Lett.*, **284**, 221 (1998).
  22. Oron D., Dudovich N., Yelin D., Silberberg Y. *Phys. Rev. A*, **65**, 043408-1 (2002).
  23. Malinovskaya S.A., Bucksbaum P.H., Berman P.B. *Phys. Rev. A*, **69**, 013801-1 (2004).
  24. Pshenichnikov M.S., Boeij W.P., Wiersma D.A. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4701 (1996).
  25. Bout D.V., Muller L.J., Berg M. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3700 (1991).
  26. Моисеев С.А., Никифоров В.Г. *Квантовая электроника*, **34**, 1077 (2004).
  27. Levenson M.D., Eesley G.L. *Appl. Phys.*, **19**, 1 (1979).
  28. Eesley G.L., Levenson M.D., Tolles W.T. *IEEE J. Quantum Electron.*, **14**, 45 (1978).
  29. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. *Электронное спиновое эхо и его применение* (Новосибирск: Наука, 1976).
  30. Манькин Э.А., Самарцев В.В. *Оптическая эхо спектроскопия* (М.: Наука, 1984).