

# КОМБИНАЦИОННОЕ ЭХО ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СРЕДЫ ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ

*С. В. Сазонов, А. Ф. Соболевский\**

*Калининградский государственный университет  
236041, Калининград, Россия*

Поступила в редакцию 4 октября 2002 г.

Предложено обобщение модели Бломбергера–Шена на случай наличия у комбинационно-активной молекулы произвольного количества нормальных колебательных мод. На основе данной модели исследованы особенности сигналов комбинационного эха при возбуждении системы молекул импульсами длительностью до одного периода оптических колебаний. Показано, что уже при двухимпульсном воздействии в поле непрерывной монохроматической накачки может возникнуть большое число эхо-откликов на стоксовых и антистоксовых компонентах, зависящее от количества нормальных мод в молекуле и от геометрии эксперимента. Установлено, что при малых «площадах» возбуждающих импульсов наибольшей интенсивностью обладают эхо-отклики, стоксовы и антистоксовы компоненты которых соответствуют нормальным колебательным модам молекулы при сильной подавленности компонент, образованных комбинациями данных мод.

PACS: 42.50.Md, 42.65.Re

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание в лабораторных условиях лазерных импульсов длительностью до одного периода оптических колебаний (предельно коротких импульсов (ПКИ)) [1–4] стимулировало теоретические исследования взаимодействия таких импульсов с веществом. Наибольших успехов здесь удалось добиться в изучении солитонных и квазисолитонных режимов распространения ПКИ. В частности, достаточно подробно исследованы особенности самоиндуцированной прозрачности для ПКИ в многоуровневых квантовых средах [5]. Другим представителем нестационарных эффектов когерентной оптики является фотонное эхо. Использование здесь ПКИ также привносит свои особенности по сравнению со случаями возбуждения среды квазимонохроматическими резонансными импульсами [6, 7]. Основная особенность вызвана большой спектральной шириной ПКИ из-за практического отсутствия у них несущей частоты. Благодаря последнему обстоятельству спектр импульса способен перекрывать сразу несколько квантовых переходов. В результате сиг-

налы фотонного эха приобретают многочастотный характер [6, 7]. Следует отметить, однако, что спектральное перекрытие нескольких переходов видимого диапазона влечет за собой процессы ионизации, которые, с одной стороны, должны привести к маскировке эхо-откликов, с другой — к значительному усложнению теоретических расчетов. Наиболее хорошо условие спектрального перекрытия выполняется для системы запрещенных в электродипольном приближении комбинационно-активных переходов [8, 9]. Данные переходы способны участвовать в формировании сигналов комбинационного эха на стоксовой и антистоксовой компонентах [10–16], что является мощным инструментом когерентной спектроскопии. Использование резонансных импульсов для возбуждения комбинационного эха с точки зрения эксперимента является достаточно сложной процедурой. Из-за двухфотонного характера комбинационно-активных переходов часто приходится использовать два образца облучаемой среды [10]. При этом первый образец порождает стоксову (антистоксову) компоненту поля за счет процессов вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), которая затем подается на второй образец вместе с синхронной подачей импульса исходной частоты. Два

\*E-mail: nst@alg.kaliningrad.ru

таких спаренных импульса, разность частот между которыми совпадает с частотой наиболее активной колебательной моды молекулы, образуют первое возбуждение среды. Вслед за вторым подобным возбуждением и нерезонансной монохроматической подсветкой можно наблюдать сигналы комбинационного эха [10–14].

Использование ПККИ для формирования комбинационного эха способно упростить экспериментальную схему возбуждения среды. Так как в спектре ПККИ (из-за его большой ширины) уже изначально содержатся фурье-компоненты, резонансные нормальным колебательным модам молекулы, достаточно использовать один образец облучаемой среды.

Отметим еще одно преимущество использования ПККИ в экспериментах по комбинационному эху. Рождение стоксовой (антистоксовой) компоненты при облучении ВКР-активного образца квазимонохроматическим нерезонансным полем имеет такой характер развития неустойчивости: несмотря на наличие у молекулы нескольких нормальных колебательных мод, вклад в ВКР дает, как правило, лишь одна из них, порождающая наиболее интенсивную стоксову компоненту [17]. При облучении ВКР-активной среды с помощью ПККИ из-за резонансного захвата спектром импульса всех переходов в системе колебательных подуровней возбуждаются все нормальные молекулярные моды. Вследствие данного обстоятельства комбинационный эхо может приобрести многочастотный характер, что позволит по спектру эхо-откликов определить характеристики практически всех нормальных молекулярных мод. Таким образом, использование ПККИ может существенно расширить возможности когерентной молекулярной спектроскопии.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию комбинационного эха, генерируемого с помощью двух или нескольких ПККИ и нерезонансной монохроматической накачки.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 предложено обобщение модели Бломбергена–Шена [18] для описания процессов ВКР на системе молекул, обладающих произвольным числом колебательных мод. Данная обобщенная модель используется затем в разд. 3 для описания возбуждения среды с помощью ПККИ. Кроме того, там же разработана общая процедура расчета параметров комбинационного эха при возбуждении среды произвольным количеством ПККИ. Раздел 4 посвящен детальному анализу и классификации сигналов первичного (двухимпульсного) комбинационного эха. В нем приведены выражения для времен возникновения, направ-

ления высвечивания и количества эхо-откликов при многоимпульсном ПККИ-воздействии. В Заключении кратко приводятся основные выводы работы.

## 2. ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ БЛОМБЕРГЕНА–ШЕНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВКР-АКТИВНОЙ СРЕДЫ

ВКР-активную среду, испытывающую ПККИ-воздействие, будем описывать квантовомеханическим образом. Пусть соответствующие молекулы имеют по  $N$  ( $N \geq 1$ ) нормальных колебательных мод, что отражается в наличии  $N$  колебательных подуровней вблизи основного электронного состояния (см. рисунок). Электродипольные переходы между данными подуровнями запрещены. Однако возможны двухфотонные переходы, идущие через возбужденные электронные состояния. Поскольку электронно-оптические переходы не захватываются спектром ПККИ, а также не находятся в резонансе с полем монохроматической накачки, возбужденным электронным состояниям достаточно сопоставить один удаленный квантовый уровень с порядковым номером  $N + 1$  (рисунок).

Условие спектрального перекрытия всех ВКР-подуровней запишем в виде

$$\omega_{\mu\nu}\tau_p \ll 1, \quad \mu, \nu = 0, 1, \dots, N, \quad (1)$$

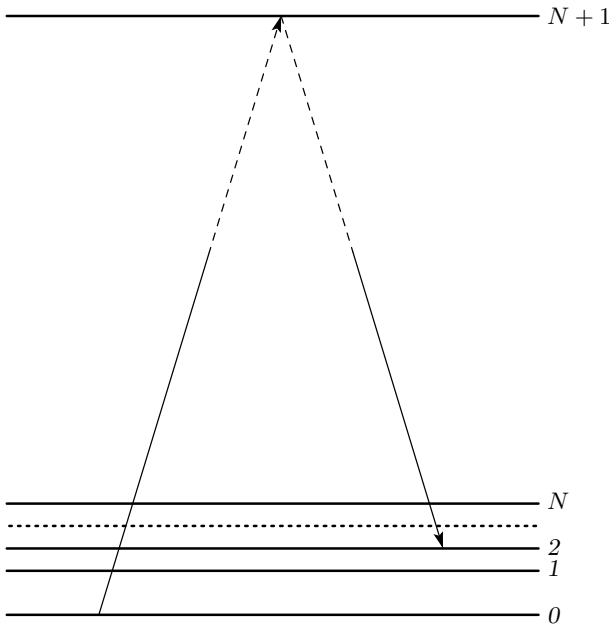
где  $\omega_{\mu\nu}$  — расстояние по частотной шкале между  $\mu$ -м и  $\nu$ -м ВКР-подуровнями,  $\tau_p$  — характерный временной масштаб ПККИ.

Материальные уравнения для матричных элементов оператора плотности  $\hat{\rho}$  возбуждаемой среды представим в виде [19]

$$\dot{\rho}_{\lambda\nu} = -i\omega_{\lambda\nu}\rho_{\lambda\nu} - i\left[\hat{\rho}, \hat{A}\right]_{\lambda\nu} - \frac{\rho_{\lambda\nu}}{T_{\lambda\nu}}, \quad \lambda \neq \nu, \quad (2)$$

$$\dot{\rho}_{\lambda\lambda} = -i\left[\hat{\rho}, \hat{A}\right]_{\lambda\lambda} + \sum_{\nu=0}^{N+1} \left( \frac{W_\lambda}{T_1^{(\lambda\nu)}} \rho_{\nu\nu} - \frac{W_\nu}{T_1^{(\lambda\nu)}} \rho_{\lambda\lambda} \right). \quad (3)$$

Здесь  $\hat{A}$  — матрица электродипольных переходов с отличными от нуля элементами вида  $A_{\lambda, N+1} = A_{N+1, \lambda} = d_\lambda E/\hbar$ ,  $d_\lambda \equiv d_{N+1, \lambda}$  — матричные элементы дипольных моментов разрешенных переходов, считающиеся здесь вещественными,  $E$  — электрическое поле ПККИ или нерезонансной накачки,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $W_\lambda$  — равновесное значение населенности  $\lambda$ -го уровня ( $0 \leq W_\lambda \leq 1$ ),  $T_{\lambda\nu}$ ,  $T_1^{(\lambda\nu)}$  —



Квантовые уровни молекулы с  $N$  нормальными колебательными модами; 0 — основной электронный уровень молекулы; 1, 2, . . . ,  $N$  — колебательные подуровни;  $N+1$  соответствует возбужденным электронным состояниям. Стрелками изображен один из возможных двухфотонных переходов, штриховые линии указывают на отсутствие в спектре возбуждающих предельно коротких импульсов фурье-компонент, резонансных электронно-оптическим переходам

времена, соответственно, фазовой и энергетической релаксации на переходе  $\lambda \leftrightarrow \nu$ ; индексы у элементов  $\hat{\rho}$  пробегает значения от 0 до  $N + 1$  (здесь и ниже по повторяющимся индексам без соответствующего знака суммы суммирование не производится).

Характерные частоты электронно-оптических переходов  $\omega_0 \approx \omega_{N+1,\lambda} \sim 10^{16} \text{ с}^{-1}$  ( $\lambda = 0, \dots, N$ ), частота накачки  $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , длительность ПКИ  $\tau_p \sim 10^{-14} \text{ с}$ , а частота комбинационно-активных переходов  $\omega_{\lambda\nu} \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  ( $\lambda, \nu = 0, \dots, N$ ). Тогда, кроме условия (1), имеем неравенства

$$\omega_0 \tau_p \gg 1, \quad \frac{\omega_0}{\omega} \gg 1, \quad (4)$$

которые позволяют пренебречь левыми частями (2) в уравнениях для  $\rho_{N+1,\nu} = \rho_{\nu,N+1}^*$ . В результате получим алгебраические уравнения для данных элементов, что соответствует адиабатическому следованию электронного дипольного момента за электрическим полем. Отсюда и из условия  $(dE/\hbar\omega_0)^2 \ll 1$ , а также из уравнения (3) находим  $\dot{\rho}_{N+1,N+1} \approx 0$ . С хорошей точностью можно считать, что в начальный

момент возбужденные электронные состояния не заселены. Тогда  $\rho_{N+1,N+1} = 0$  во все последующие моменты времени. Используя данное обстоятельство и адиабатическое приближение (4), из уравнения (2) получим

$$\rho_{N+1,\nu} = \frac{E}{\hbar\omega_{N+1,\nu}} \sum_{\lambda=0}^N d_{\lambda} \rho_{\lambda\nu}. \quad (5)$$

Здесь также использовано хорошо выполняющееся неравенство  $\omega_{N+1,\nu} \gg 1/T_{N+1,\nu}$ . Выражение (5) устанавливает связь между элементами  $\hat{\rho}$ , соответствующими электронно-оптическим (левая часть) и комбинационно-активным (правая часть) переходам.

Пренебрежем далее разницей частот электронно-оптических переходов, действующих ВКР-подуровни, и соответствующих дипольных моментов:  $\omega_{N+1,\mu} \approx \omega_0$ ,  $d_{\mu} \approx d$  для  $\mu = 0, \dots, N$  из-за близости расположения друг относительно друга колебательных подуровней. Данное приближение лежит в русле подхода Бломбергена–Шена [8, 18] для случая лишь одного колебательного подуровня.

Подставляя выражение (5) в уравнения (2), (3), а также используя в целях простоты приближение одного времени  $T_1$  энергетической релаксации ( $T_1^{(\lambda\nu)} = T_1$  для всех  $\lambda$  и  $\nu$ ) [19], приходим к системе уравнений для элементов  $\hat{\rho}$ , относящихся только к ВКР-подуровням и основному электронному состоянию:

$$\dot{\rho}_{\mu\nu} = -i\omega_{\mu\nu}\rho_{\mu\nu} + i \left[ \hat{B}, \hat{\rho} \right]_{\mu\nu} - \frac{\rho_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} W_{\mu}}{T_{\mu\nu}}, \quad (6)$$

$$\nu, \mu = 0, 1, \dots, N,$$

где элементы  $\hat{B}$  имеют вид

$$B_{\mu\nu} = \frac{d^2}{\hbar^2\omega_0} (1 - \delta_{\mu\nu}) E^2, \quad (7)$$

$\delta_{\mu\nu}$  — символ Кронекера,  $T_{\mu\mu} = T_1$ . Система (6) включает в себя уравнения как для недиагональных ( $\mu \neq \nu$ ), так и для диагональных ( $\mu = \nu$ ) элементов  $\hat{\rho}$ .

Согласно (5), дипольный момент молекулы равен

$$D = \text{Sp} \left( \hat{\rho} \hat{d} \right) = \sum_{\mu=0}^N D_{\mu} \rho_{N+1,\mu} + \text{c.c.} \approx \frac{2E}{\hbar\omega_0} \left( d^2 + \sum_{\lambda=0}^N \sum_{\mu=0}^N d_{\lambda} d_{\mu} u_{\mu\lambda} \right), \quad (8)$$

где  $u_{\mu\lambda} = (\rho_{\mu\lambda} + \rho_{\lambda\mu})/2$ , а штрих над суммой означает отсутствие члена с  $\mu = \lambda$ .

Первое слагаемое в скобках выражения (8) соответствует осцилляциям  $D$  на исходной частоте поля, слагаемые же под знаком суммы — колебаниям на комбинационных частотах. В последних слагаемых мы сохранили различие между матричными элементами  $\hat{d}$ , соответствующими переходам на различных комбинационных частотах, так как данное различие подчеркивает разницу интенсивностей соответствующих спектральных линий при переизлучении. В то же время в матрице  $\hat{B}$  все ненулевые элементы матрицы  $\hat{d}$  считаются равными между собой (см. (7)), так как при возбуждении молекулы с помощью ПКИ, как будет видно ниже, это различие не является существенным.

При  $N = 1$  система (6)–(8) переходит в систему хорошо известной модели Бломбергера–Шена [8, 18]:

$$\ddot{u} + \frac{2}{T_2} \dot{u} + \omega_v^2 u = -2\omega_v \frac{d^2 E^2}{\hbar^2 \omega_0} w, \quad (9)$$

$$\dot{w} = \frac{2d^2 E^2}{\hbar^2 \omega_v \omega_0} \dot{u} - \frac{w - w_\infty}{T_1},$$

$$D = \frac{2d^2}{\hbar \omega_0} (1 + 2u) E, \quad (10)$$

где

$$u = \frac{\rho_{10} + \rho_{01}}{2}, \quad w = \frac{\rho_{11} - \rho_{00}}{2},$$

$$\omega_v \equiv \omega_{21} \gg \frac{1}{T_2} \equiv \frac{1}{T_{21}}.$$

Установим связь между параметрами квантово-механической и эмпирической (классической) моделей комбинационного рассеяния. Как известно, эмпирическая модель исходит из разложения поляризуемости  $\alpha$  молекулы по нормальным координатам  $q_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, N$ ) смещения ее ядер,

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_{\mu=1}^N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\mu} \right)_0 q_\mu. \quad (11)$$

Нижний индекс «0» в выражении (11) соответствует  $q_\mu = 0$ . Отсюда дипольный момент молекулы

$$D = \alpha E = \alpha_0 E + D_R, \quad (12)$$

где

$$D_R = \sum_{\mu=1}^N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\mu} \right)_0 q_\mu E.$$

Запишем рамановскую часть энергии электродипольного взаимодействия в виде

$$V_R = -D_R E = -E^2 \sum_{\mu=1}^N \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\mu} \right)_0 q_\mu. \quad (13)$$

Тогда уравнения движения для  $q_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, N$ ) примут вид

$$\ddot{q}_\mu + \frac{2}{T_\mu} \dot{q}_\mu + \omega_\mu^2 q_\mu = -\frac{1}{M_\mu} \frac{\partial V_R}{\partial q_\mu} = \frac{1}{M_\mu} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\mu} \right)_0 E^2. \quad (14)$$

Здесь  $T_\mu$  и  $\omega_\mu$  — соответственно, время затухания и собственная частота  $\mu$ -й колебательной моды,  $M_\mu$  — массовый параметр, характеризующий  $\mu$ -ю моду.

Классическое выражение (12) соответствует квантовомеханическому (8). Для нахождения квантовомеханического аналога уравнения (14) вернемся к системе (6), частным случаем которой является (9). Вначале заметим, что (9) переходит в (14) при  $u \sim q_1$  и фиксированном  $w$ . Причина этого в том, что в классической физике отсутствует представление о квантовых уровнях.

Разложение (11) подразумевает малость величин  $q_\mu$ , что на квантовомеханическом языке означает слабое возбуждение колебательных состояний. Поэтому для установления соответствия между системами (14) и (6) в последней будем считать  $\rho_{00} = W_0 = 1$ ,  $\rho_{\mu\mu} = 0$  для  $\mu = 1, \dots, N$ . Тогда, линеаризуя (6) относительно недиагональных элементов  $\hat{\rho}$  и  $E^2$  (т.е. пренебрегая слагаемыми пропорциональными  $\rho_{\mu\mu} E^2$ ), найдем с учетом (7)

$$\ddot{u}_{\mu 0} + \frac{2}{T_{\mu 0}} \dot{u}_{\mu 0} + \omega_{\mu 0}^2 u_{\mu 0} = \omega_{\mu 0} \frac{d^2 E^2}{\hbar^2 \omega_0}, \quad (15)$$

$$\mu = 1, \dots, N,$$

а (8) запишем в виде

$$D = \frac{2E}{\hbar \omega_0} \left( d^2 + 2 \sum_{\mu=1}^N d_\mu d_0 u_{\mu 0} \right). \quad (16)$$

Сравнивая (12) с (16), а (14) с (15), найдем

$$\omega_\mu = \omega_{\mu 0}, \quad \alpha_0 = \frac{2d^2}{\hbar \omega_0}, \quad \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_\mu} \right)_0 = \pm \frac{\alpha_0}{q_{m\mu}}, \quad (17)$$

$$q_{m\mu} = \sqrt{\frac{\hbar}{M_\mu \omega_{\mu 0}}}, \quad q_\mu = 2q_{m\mu} u_{\mu 0}.$$

Таким образом, роль частот нормальных колебательных мод играют частоты  $\omega_{\mu 0}$  соответствующих квантовых комбинационно-активных переходов. Из выражений (17) видно, что координаты  $q_\mu$  нормальных мод непосредственно связаны с когерентностью на запрещенных переходах  $\mu \leftrightarrow 0$ .

Полагая  $\omega_{\mu 0} \sim 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $M_\mu \sim 10^{-22}$  г, найдем  $q_{m\mu} \sim 10^{-7}$  см. Так как  $|u_{\mu 0}|_{max} = 1/2$ , то

$q_{m\mu}$  имеет смысл максимального значения координаты  $\mu$ -й нормальной моды (см. последнее выражение в (17)). Данное квантовомеханическое ограничение  $q_\mu$  привносит в колебательную динамику нелинейность, отсутствующую в классической системе (14). Данная нелинейность, как будет видно в дальнейшем, принципиальна для формирования комбинационных эхо-откликов.

Выражения (17), устанавливающие соответствие между параметрами классической и квантовой моделей, получены при существенных ограничениях на последнюю. Поэтому квантовомеханическая теория процессов ВКР, в которой учитывается изменение населенностей всех колебательных подуровней, а также удерживаются слагаемые, явным образом учитывающие нелинейность, является более полной. Поэтому дальнейшее изложение будем строить на основе формул (6)–(8) с учетом (17).

### 3. ДИНАМИКА КОМБИНАЦИОННО-АКТИВНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПКИ И В ПЕРИОДЫ СВОБОДНОЙ ЭВОЛЮЦИИ

В эхо-экспериментах процессы возбуждения среды чередуются с периодами ее свободной эволюции. Условие (1) и неравенство  $\tau_p \ll T_{\mu\nu}$  позволяют в уравнениях (6) пренебречь первым и третьим слагаемыми. В результате данную систему можно переписать в операторной форме:

$$\hat{\rho} = i [\hat{B}, \hat{\rho}]. \tag{18}$$

Подчеркнем, что  $\hat{\rho}$  в (18) состоит только из элементов, принадлежащих основному электронному состоянию и близлежащим колебательным подуровням.

Из (7) видно, что оператор  $\hat{B}$  коммутирует сам с собой в различные моменты времени. Тогда решение (18) представляется в символическом виде:

$$\hat{\rho}(\tau_l) = \hat{U}^{(l)} \hat{\rho}(\tau_l - t_l) \hat{U}^{(l)+}, \tag{19}$$

где  $\tau_l$  и  $t_l$  — соответственно, время окончания воздействия и длительность  $l$ -го ПКИ, оператор эволюции

$$\hat{U}^{(l)} = \exp\left(i \frac{\hat{\theta}_l}{N+1}\right), \tag{20}$$

$$\hat{\theta}_l = \hat{G} \theta_l, \quad \theta_l = \frac{d^2(N+1)}{\hbar^2 \omega_0} \int_{\tau_l - t_l}^{\tau_l} E^2 dt.$$

Элементы матрицы плотности  $\hat{G}$  имеют вид  $G_{\mu\nu} = 1 - \delta_{\mu\nu}$ , а величину  $\theta_l$  ниже будем называть «площадью»  $l$ -го ПКИ.

В данном случае оператор эволюции можно представить в явной форме. Действительно, запишем  $\hat{G} = \hat{\Sigma} - \hat{I}$ , где  $\hat{I}$  — единичный оператор, а  $\hat{\Sigma}$  — матрица размерности  $(N+1) \times (N+1)$ , все элементы которой равны единице. Так как  $\hat{\Sigma}$  и  $\hat{I}$  коммутируют между собой, то

$$\hat{U}^{(l)} = \exp\left(-i \frac{\theta_l}{N+1}\right) \exp\left(i \frac{\hat{\Sigma} \theta_l}{N+1}\right).$$

Очевидно,

$$\hat{\Sigma}^2 = (N+1)\hat{\Sigma},$$

$$\hat{\Sigma}^3 = (N+1)^2\hat{\Sigma}, \dots, \quad \hat{\Sigma}^k = (N+1)^{k-1}\hat{\Sigma}, \dots$$

Тогда ряд, соответствующий экспоненте в последнем выражении, легко суммируется. В результате, отбрасывая несущественный  $C$ -числовой фазовый множитель, находим

$$\hat{U}^{(l)} = \hat{I} - \frac{\hat{\Sigma}}{N+1} \left(2 \sin^2 \frac{\theta_l}{2} - i \sin \theta_l\right). \tag{21}$$

Подставляя (21) в (19), можно найти изменение состояний внутри системы колебательных подуровней после ПКИ-воздействия.

Просуммировать ряд, соответствующий экспоненте в операторе эволюции, удалось благодаря предположению о равенстве друг другу дипольных моментов различных квантовых переходов. ПКИ-воздействие, как видно из (21), определяется «площадью»  $\theta_l$ , содержащей данные дипольные моменты в виде некоторого усредненного параметра  $d$  (см. (20)). Поэтому в дальнейшем степень возбуждения молекул можно характеризовать лишь «площадью» ПКИ, не конкретизируя равенство или различие между матричными элементами  $\hat{d}$ . В то же время в (8) данное отличие может быть существенным, поскольку здесь оно обуславливает разность в интенсивностях спектральных линий соответствующих комбинационных компонент при переизлучении.

Рассмотрим теперь динамику состояния системы колебательных подуровней в периоды свободной эволюции. Полагая в (6)  $\hat{B} = 0$ , после интегрирования найдем выражения для недиагональных и диагональных элементов  $\hat{\rho}$ :

$$\rho_{\mu\nu}(t > \tau_l) = \rho_{\mu\nu}(\tau_l) \times \exp\left(-i\omega_{\mu\nu}(t - \tau_l) - \frac{t - \tau_l}{T_{\mu\nu}}\right), \quad \mu \neq \nu, \tag{22}$$

$$\rho_{\mu\mu}(t > \tau_l) = \rho_{\mu\mu}(\tau_l) \exp\left(-\frac{t - \tau_l}{T_1}\right) + W_\mu \left[1 - \exp\left(-\frac{t - \tau_l}{T_1}\right)\right]. \quad (23)$$

Выражения (19)–(23) определяют временную динамику системы колебательных подуровней при ПКИ-воздействии и в периоды свободной эволюции.

Регистрация переизлучения в оптическом диапазоне, как видно из (8), возможна лишь при наличии нерезонансного поля  $E$  подсветки (накачки) на входной частоте  $\omega$ . Тогда дипольный момент  $D_R$  из (12) совместно с полем накачки вызовет переизлучение на комбинационных частотах.

Для протяженной среды, характерный размер которой  $L \gg c/\omega$  ( $c$  — скорость света), важное значение имеет знание пространственных характеристик эхо-откликов. Следуя [20], эффекты распространения учтем с помощью замен в мнимых экспонентах выражений для элементов  $\hat{\rho}$ , а также принимая во внимание пространственный набег фазы в поле накачки:

$$\begin{aligned} t_1 &\rightarrow t_1 + \frac{\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \\ \tau_2 - t_2 &\rightarrow \tau_2 - t_2 + \frac{\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \quad \tau_2 \rightarrow \tau_2 + \frac{\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \\ \dots &\dots \\ \tau_r - t_r &\rightarrow \tau_r - t_r + \frac{\mathbf{n}_r \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \quad \tau_r \rightarrow \tau_r + \frac{\mathbf{n}_r \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \\ t &\rightarrow t + \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j}{c}, \quad t > \tau_r, \\ \omega t &\rightarrow \omega t - \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}_j = \omega \left(t - \frac{\mathbf{n}_p \cdot \mathbf{r}_j}{c}\right), \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор  $j$ -й молекулы в облучаемом образце,  $\mathbf{n}_i$  ( $i = 1, \dots, r$ ) и  $\mathbf{n}_p$  — единичные векторы в направлении распространения, соответственно, ПКИ и накачки,  $\mathbf{n}$  — единичный вектор в направлении эхо-сигнала,  $\mathbf{k}_p = \omega \mathbf{n}_p/c$  — волновой вектор поля накачки.

Последовательное применение (19)–(21), (22), (23) и (8) позволяет найти дипольный момент  $i$ -й молекулы после многоимпульсного ПКИ-воздействия. Дальнейшее интегрирование по контурам неоднородного уширения  $g_{\mu\nu} \equiv g_{\mu\nu}(T_{\mu\nu}^*, \Delta_{\mu\nu})$  ( $T_{\mu\nu}^*$  — время расфазировки недиагональных элементов  $\rho_{\mu\nu}$ ,  $\mu, \nu = 0, 1, \dots, N$ , на запрещенном переходе  $\mu \leftrightarrow \nu$ ,  $\Delta_{\mu\nu}$  — отстройка частоты данного перехода для некоторой молекулы от центральной частоты контура) для каждого из комбинационно-активных переходов и суммирование по всем молекулам внутри об-

разца позволяют найти рамановскую поляризацию  $P_R$  на комбинационных частотах:

$$P_R = \frac{2nE_m}{\hbar\omega_0} \sum_{\lambda=0}^N \sum_{\mu=0}^{N'} d_\lambda d_\mu \int d\mathbf{r} \times \int_{-\infty}^{\infty} u_{\mu\lambda}(t > \tau_r, \mathbf{r}) \cos(\omega t - \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r}) g_{\mu\lambda} d\Delta_{\mu\lambda}. \quad (25)$$

Здесь  $n$  — концентрация комбинационно-активных молекул,  $E_m$  — амплитуда поля накачки, представленного в виде  $E = E_m \cos(\omega t - \mathbf{k}_p \cdot \mathbf{r})$ .

В выражении (25) из-за малости межмолекулярных расстояний по сравнению с длиной волны излучения мы перешли от суммирования по молекулам к интегрированию по объему образца согласно правилу  $\sum_j \rightarrow n \int d\mathbf{r}$ .

Вообще говоря, поле накачки оказывает влияние на динамику состояний в системе колебательных подуровней, так как переменные  $u_{\mu\lambda}$  в (25) подвержены влиянию накачки согласно системе (6) (тогда в (7) под  $E$  следует понимать поле накачки). Однако, как видно из (6), данным влиянием можно пренебречь, если  $B \ll \omega_v$ , где  $B$  — характерное значение элементов матрицы  $\hat{B}$ ,  $\omega_v$  — наименьшая собственная частота из всех ВКР-активных колебательных мод. Отсюда, а также из (7) и (17) получим условие пренебрежения влиянием поля накачки на свободную эволюцию в системе колебательных подуровней:

$$I_p \ll \frac{c}{2\pi} \frac{n\hbar\omega_v}{\chi}, \quad (26)$$

где  $I_p = cE^2/4\pi$  — интенсивность накачки,  $\chi = n\alpha$  — электронная восприимчивость среды.

Взяв  $\omega_v \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $n \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\chi \sim 0.1$ , получим  $I_p \ll 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ . Очевидно, поле накачки, удовлетворяющее условию (26), может действовать непрерывно с самого начала эксперимента, а не только сразу по окончании последнего ПКИ-воздействия.

#### 4. ПАРАМЕТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО ЭХА

Пусть среда возбуждается двумя ПКИ длительностью  $t_1$  и  $t_2$ , разделенными временным интервалом  $\tau \gg t_1, t_2$ . До возбуждения среда находится в состоянии термодинамического равновесия. Тогда  $\rho_{\mu\nu}(0) = W_\mu \delta_{\mu\nu}$ , где начальные населенности  $W_\mu$  распределены согласно бoльцмановской статистике. При этом с начала данного процесса на среду подается малоинтенсивная (см. (26)) монохроматическая

накачка. С помощью формул (19)–(24) находим выражение для  $u_{\alpha\lambda}$  после двухимпульсного ПКИ-воздействия

$$u_{\alpha\lambda} = \sum_{\mu} \sum_{\nu}' u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}, \quad (27)$$

где  $u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}$  определяет амплитуду эхо-отклика на частоте  $\omega_{\alpha\lambda}$  при задействовании на этапе формирования данного отклика перехода  $\mu \leftrightarrow \nu$  ( $\alpha\lambda(\mu\nu)$ -эха). Ниже будем считать, что эхо-сигналы разрешаются друг относительно друга как по частоте, так и по времени их возникновения. Последнее условие выполняется, если характерный временной промежуток  $\Delta t$  между соседними сигналами одной частоты превышает характерное время, определяемое неоднородным уширением.

Приведем выражения для тех частей  $u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}$ , которые дают вклад в эхо:

$$u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \frac{\sqrt{\Gamma_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}}}{(N+1)^2} \times \left( R_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \cos \varphi_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} + Q_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \sin \varphi_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \right), \quad (28)$$

где

$$R_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = 4 \left( W_{\alpha} + W_{\lambda} - \frac{2}{N+1} \right) \times \left( \delta_{\alpha\mu} + \delta_{\lambda\nu} - \frac{2}{N+1} \right) \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \sin^2 \frac{\theta_2}{2} - (W_{\alpha} - W_{\lambda})(\delta_{\alpha\mu} - \delta_{\lambda\nu}) \sin \theta_1 \sin \theta_2, \quad (29)$$

$$Q_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = 2 \left( W_{\alpha} + W_{\lambda} - \frac{2}{N+1} \right) \times (\delta_{\alpha\mu} + \delta_{\lambda\nu}) \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \sin \theta_2 + 2 \left( \delta_{\alpha\mu} + \delta_{\lambda\nu} - \frac{2}{N+1} \right) (W_{\alpha} - W_{\lambda}) \sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2}, \quad (30)$$

$$\varphi_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = (\omega \mp \omega_{\alpha\lambda}) \left[ t - t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} - \frac{(\mathbf{n} - \mathbf{n}_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}) \cdot \mathbf{r}}{c} \right], \quad (31)$$

$$t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \left( 1 - \frac{\omega_{\mu\nu}}{\omega_{\alpha\lambda}} \right) \tau, \quad (32)$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \left( 1 - \frac{\omega_{\mu\nu}}{\omega_{\alpha\lambda}} \right) \mathbf{n}_2 + \frac{\omega_{\mu\nu}}{\omega_{\alpha\lambda}} \mathbf{n}_1 + \frac{\omega}{\omega \mp \omega_{\alpha\lambda}} \mathbf{n}_p, \quad (33)$$

$$\Gamma_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \exp \left( -\frac{2t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}}{T_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}} \right), \quad (34)$$

$$\frac{1}{T_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}} = \frac{1}{T_{\alpha\lambda}} + \left( \frac{1}{T_{\mu\nu}} - \frac{1}{T_{\alpha\lambda}} \right) \frac{1}{1 + |\omega_{\mu\nu}/\omega_{\alpha\lambda}|}. \quad (35)$$

Знаки «-» и «+» в (31) и (33) соответствуют стоксовой,  $\omega - \omega_{\alpha\lambda}$ , и антистоксовой,  $\omega + \omega_{\alpha\lambda}$ , компонентам.

В выражении (31)  $\omega_{\alpha\lambda}$  представляет собой частоту перехода в системе колебательных подуровней для отдельно взятой молекулы. Осуществляя сдвиг  $\omega_{\alpha\lambda} \rightarrow \omega_{\alpha\lambda} + \Delta_{\alpha\lambda}$  (где теперь  $\omega_{\alpha\lambda}$  — центральная частота контура неоднородного уширения на соответствующем переходе), после подстановки (28) в (25) найдем выражение для  $P_R$ .

Суммарную интенсивность найдем по формуле

$$I = \frac{2\omega^4 V^2 \overline{P_R^2}}{3c^3},$$

где  $V$  — объем образца, черта над  $P_R^2$  означает усреднение по большому числу оптических колебаний. Здесь мы пренебрегли небольшой разницей в частотах рамановских компонент и поля накачки. При упомянутом выше условии хорошего относительно разрешения эхо-откликов можно записать

$$I = \sum_{\alpha=0}^N \sum_{\lambda=0}^N \sum_{\mu=0}^N \sum_{\nu=0}^N I_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)},$$

интенсивность  $\alpha\lambda(\mu\nu)$ -эха

$$I_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \frac{8\omega^4 N_a^2}{3c^3} \eta d_{\mu}^2 d_{\nu}^2 \frac{E_m^2}{(\hbar\omega_0)^2} \langle u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)2} \rangle, \quad (36)$$

$$\langle u_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)2} \rangle = \frac{\Gamma_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}}{2(N+1)^4} \times \left( R_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)2} + Q_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)2} \right) f \left( t - t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \right). \quad (37)$$

Здесь угловые скобки обозначают усреднение по контуру неоднородного уширения,  $N_a = nV$  — количество комбинационно-активных молекул в образце,  $\eta$  — безразмерный формфактор образца, возникающий из-за пространственного интегрирования в (25) и выражающийся через характерную площадь  $S$  поперечного сечения и длину волны  $\lambda$  накачки ( $\eta \sim \lambda^2/S$  [21]),

$$f \left( t - t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \right) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta_{\alpha\lambda}) \cos \left[ \Delta_{\alpha\lambda} \left( t - t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \right) \right] d\Delta_{\alpha\lambda}.$$

Очевидно, при  $t = t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)}$  функция  $f = 1$ , что является ее максимальным значением. Если  $t - t_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \gg T_{\alpha\lambda}^*$ , величина  $f$  становится исчезающе малой.

Выражения (32), (33) определяют времена возникновения и направления «высвечивания» соответствующих комбинационных эхо-откликов. Нижние

индексы в левых частях (32), (33) соответствуют смещению частоты эхо-сигнала относительно частоты накачки:  $\alpha\lambda \rightarrow \omega \mp \omega_{\alpha\lambda}$  ( $\alpha, \lambda = 0, \dots, N$ ). Верхние двойные индексы пробегает все значения от 0 до  $N$  и указывают на задействование соответствующего перехода в формировании  $\alpha\lambda(\mu\nu)$ -эха. Перебирая все сочетания верхних индексов, приходим к выводу, что на каждой стоксовой и антистоксовой компоненте может существовать  $N(N+1)/2$  эхо-откликов. Суммарное же число потенциально возможных эхо-сигналов равно  $N^2(N+1)^2/2$ . Ясно, однако, что в общем случае условиям пространственного синхронизма не могут удовлетворить сразу все эти отклики. Поэтому число сигналов комбинационного эха, которые могут быть зарегистрированы, окажется меньшим и будет определяться, помимо всего прочего, геометрией эксперимента (направлениями подачи ПКИ и накачки). Отметим, что среди эхо-откликов на каждой стоксовой и антистоксовой компоненте должно сформироваться по одному эхо-сигналу в момент времени  $2\tau$ , направления «высвечивания» которых определяются выражением

$$\mathbf{n}_{\alpha\lambda} = 2\mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1 + \frac{\mathbf{n}_p}{1 \mp \omega_{\alpha\lambda}/\omega}$$

(см. (32) и (33) при  $\mu = \lambda, \nu = \alpha$ ). Данный результат согласуется с выводом работы [13], где рассмотрено комбинационное эхо в присутствии одного колебательного подуровня. В нашем же случае количество сигналов комбинационного эха, появляющихся в момент времени  $2\tau$ , равно  $N(N+1)$ . Здесь учтены как стоксовы, так и антистоксовы эхо-отклики. Так как  $\omega_{\alpha\lambda}/\omega \sim 10^{-2}$ , можно с хорошей точностью утверждать, что условие пространственного синхронизма выполняется для всех таких сигналов, и они распространяются практически в одном направлении.

При  $N = 1$ , как видно из (29) и (30),

$$R_{10}^{(01)} = 0, \quad Q_{10}^{(01)} = 2(W_0 - W_1) \sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2},$$

что соответствует хорошо известному результату: сигнал эха максимален при  $\theta_1 = \pi/2, \theta_2 = \pi$ . При большем же числе колебательных нормальных мод возможны другие варианты, оптимизирующие интенсивности комбинационного эха.

Из формул (34) и (35) видно, что релаксационное затухание  $\alpha\lambda(\mu\nu)$ -эха определяется временами фазовой релаксации как на переходе  $\alpha \leftrightarrow \lambda$ , так и на переходе  $\mu \leftrightarrow \nu$ , а также собственными частотами обоих переходов.

Рассмотрим случай малых площадей ПКИ:  $\theta_1, \theta_2 \ll 1$ . Пусть, кроме того, температура образца  $T \ll \hbar\omega_{10}/k_B$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана).

В этих условиях начально заселен только основной электронный уровень, а колебательные подуровни не заселены. Тогда, как видно из (29), (30),  $Q_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} \ll R_{\alpha 0}^{(\alpha\nu)} \approx \theta_1 \theta_2$ . Следовательно, интенсивность сигналов комбинационного эха на частотах  $\omega \mp \omega_{\alpha 0}$ , соответствующих колебательным нормальным модам,  $I_{\alpha 0}^{(\alpha\nu)} \approx \theta_1^2 \theta_2^2$ . Все остальные эхо-отклики при данных условиях (в том числе, соответствующие нелинейным колебательным модам, частоты которых равны разностям частот нормальных мод) сильно подавлены. Это понятно, так как при малых площадях ПКИ-возбуждение является слабым, вклад нелинейных колебательных компонент, из которых и формируются разностные частоты, является незначительным. Квантовомеханическое объяснение здесь также вполне прозрачно: импульсы малых «площадей» слабо заселяют колебательные подуровни, поэтому стоксовы и антистоксовы компоненты комбинационного эха образуются, главным образом, двухфотонными переходами из основного электронного состояния на данные подуровни, что и соответствует возбуждению лишь нормальных мод. Таким образом, использование ПКИ малых площадей позволяет выделить частоты нормальных колебательных мод. По этой причине эхо-отклики данной серии назовем «нормальным» комбинационным эхом. Заметим, что время появления сигналов «нормального» комбинационного эха

$$t_{\alpha 0}^{(\alpha\nu)} = \left(1 - \frac{\omega_{\alpha\nu}}{\omega_{\alpha 0}}\right) \tau \neq 2\tau,$$

так как  $\nu > \alpha$ . Максимально возможное количество таких эхо-откликов на частоте, соответствующей  $\alpha$ -й колебательной моде, равно  $2(N - \alpha)$ . Отсюда, в частности, следует, что сигнал комбинационного эха, отвечающий колебательной моде наибольшей частоты, в данной серии отсутствует. Он, однако, легко выделяется при произвольных площадях возбуждающих ПКИ, так как частоты соответствующих стоксовых и антистоксовых компонент комбинационного эха наиболее удалены от входной частоты непрерывной накачки. Таким образом, общее возможное количество сигналов «нормального» комбинационного эха равно

$$2 \sum_{\alpha=1}^{N-1} (N - \alpha) = N(N - 1).$$

Отсюда, в частности, следует, что при  $N = 1$  таких эхо-откликов не существует. Это понятно, так как выше отмечалось, что при  $N = 1$  величина  $R_{10}^{(01)} = 0$ . В рассматриваемом же нами случае вклад



в интенсивность определяется величиной  $R_{\alpha 0}^{(\alpha\nu)}$ . Однако при  $N = 1$  появляется только по одному эхо-сигналу на стоксовой и антистоксовой компонентах в момент  $2\tau$  на частотах  $\omega \mp \omega_{10}$ . Поэтому здесь нормальная мода выделяется автоматически.

Условию пространственного синхронизма (33), учитывая, что  $\omega_{\alpha\lambda}/\omega \sim 10^{-2}$ , можно удовлетворить сразу для всех сигналов комбинационного эха при коллинеарной подаче на образец обоих ПКИ. Тогда

$$\mathbf{n}_{\alpha\lambda}^{(\mu\nu)} = \mathbf{n}_1 + \frac{\mathbf{n}_p}{1 \mp \omega_{\alpha\lambda}/\omega}.$$

В этом случае, правда, сигналы комбинационного эха практически не будут пространственно разрешены, что затруднит их четкую регистрацию. Угол между направлениями подачи ПКИ и накачки должен быть равен  $120^\circ$ , сигналы комбинационного эха будут высвечиваться вдоль биссектрисы данного угла.

Возможны различные варианты удовлетворения условиям (33). Рассмотрим некоторые частные случаи. Пусть  $\mathbf{n}_2 = -\mathbf{n}_1$  (здесь в качестве второго ПКИ можно использовать отраженный от установленного за образцом зеркала первый импульс). Тогда, пренебрегая отношением  $\omega_{\alpha\lambda}/\omega$ , найдем, что условие (33) может быть выполнено, если  $|\omega_{\mu\nu}/\omega_{\alpha\lambda}| \leq 1/2$ . Следовательно, в этой группе эхо-откликов отсутствуют сигналы, для которых время появления равно  $2\tau$ . Можно констатировать, что при противоположных направлениях подачи обоих ПКИ сигналы комбинационного эха могут регистрироваться, если только комбинационно-активные молекулы обладают более чем одной нормальной колебательной модой (так как при  $N = 1$  образуют стоксов и антистоксов сигналы комбинационного эха в момент  $2\tau$ ).

При  $\mathbf{n}_2 = -\mathbf{n}_p$  приходим к противоположному условию  $|\omega_{\mu\nu}/\omega_{\alpha\lambda}| \geq 1/2$ . Данная группа эхо-откликов уже включает в себя  $2\tau$ -сигналы.

Если же  $\mathbf{n}_1 = -\mathbf{n}_p$ , то условие (33) может быть выполнено при любых значениях  $|\omega_{\mu\nu}/\omega_{\alpha\lambda}|$ . В этом случае, изменяя направление подачи второго ПКИ, можно поочередно зарегистрировать все эхо-отклики.

Описанная в разд. 3 процедура позволяет без труда обобщить выражения (32) и (33) на случай  $r$ -импульсного воздействия:

$$t_{\alpha\lambda}^{(\mu_r\nu_r, \dots, \mu_2\nu_2)} = \tau_r + \sum_{l=1}^{r-1} \kappa_{\alpha\lambda}^{(l)} \tau_{l+1,l}, \quad (38)$$

$$\mathbf{n}_{\alpha\lambda}^{(\mu_r\nu_r, \dots, \mu_2\nu_2)} = \mathbf{n}_r + \sum_{l=1}^{r-1} \kappa_{\alpha\lambda}^{(l)} (\mathbf{n}_{l+1} - \mathbf{n}_l) + \frac{\mathbf{n}_p}{1 \mp \omega_{\alpha\lambda}/\omega}, \quad (39)$$

где  $\kappa_{\alpha\lambda}^{(l)} = -\omega_{\mu_{l+1}\nu_{l+1}}/\omega_{\alpha\lambda}$ . Нижние индексы  $\alpha\lambda$  у величин  $t$  и  $\mathbf{n}$ , как и ранее, соответствуют частотам  $\omega \mp \omega_{\alpha\lambda}$  эхо-откликов, а верхние пары индексов указывают на переходы в системе колебательных подуровней, задействованные в формировании комбинационного эха.

Из (38) находим условие появления эхо-откликов

$$\sum_{l=1}^{r-1} \kappa_{\alpha\lambda}^{(l)} \tau_{l+1,l} > 0.$$

При  $\kappa_{\alpha\lambda}^{(l)} = -1, 0, 1$  выражения (38), (39) совпадают с аналогичными соотношениями, справедливыми для двухуровневых квантовых систем [22]. Максимально возможное количество сигналов комбинационного эха на каждой частоте определяется соотношением [7]

$$S_\omega(r, N) = \sum_{l=1}^{r-1} \frac{(r-1)!}{l!(r-1-l)!} [N(N+1)]^l + \frac{(r-1)!}{2} [N(N+1)]^{r-1}. \quad (40)$$

Общее же число возможных эхо-откликов, включая сигналы на стоксовой и антистоксовой компонентах, равно  $N(N+1)S_\omega$ .

Амплитуды многоимпульсного комбинационного эха можно найти, используя формулы (19)–(25), после чего получить выражения для интенсивностей. Последние оказываются очень громоздкими и по этой причине здесь не приводятся.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное в настоящей работе исследование, на наш взгляд, выявляет преимущество использования для наблюдения комбинационного эха предельно коротких импульсов в сравнении с квазимонохроматическими возбуждающими сигналами. Показана принципиальная возможность формирования стоксовых и антистоксовых сигналов комбинационного эха, формирующихся из нормальных колебательных мод, а также из нелинейных мод, содержащих разности частот, соответствующих нормальным колебательным модам. Используя ПКИ малых «площадей», по частотам эхо-откликов можно выделить частоты нормальных колебательных мод молекулы.

Обобщение модели Бломбергера–Шена на случай произвольного числа колебательных подуровней молекулы вблизи основного электронного состояния с помощью некоторых упрощающих предположений позволило разработать процедуру расчета интенсивностей комбинационного эха при произвольном многоимпульсном воздействии.

Вообще говоря, спектры сигналов комбинационного эха могут содержать также стоксовы и антистоксовы составляющие, образованные не только разностями, но и суммами нормальных молекулярных мод. Данный эффект, однако, является более высокого порядка малости по сравнению с описанными в настоящей работе. Он может быть учтен с помощью решения самосогласованной задачи, когда стоксовы или антистоксовы компоненты образуются не из входного поля накачки, а из уже сформировавшихся в среде ее рамановских составляющих.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17710а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Auston, K. P. Cheung, J. A. Valdmanis, and D. A. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1555 (1984).
2. K. Tamura and M. Nakazawa, *Opt. Lett.* **21**, 68 (1996).
3. T. Vrabec and F. Krausz, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
4. А. М. Желтиков, *УФН* **172**, 743 (2002).
5. А. Ю. Пархоменко, С. В. Сазонов, *ЖЭТФ* **114**, 1595 (1998).
6. А. Ю. Пархоменко, С. В. Сазонов, *Письма в ЖЭТФ* **67**, 887 (1998).
7. А. Ю. Пархоменко, С. В. Сазонов, *Опт. и спектр.* **90**, 788 (2001).
8. Э. М. Беленов, П. Г. Крюков, А. В. Назаркин, И. П. Прокопович, *ЖЭТФ* **105**, 28 (1994).
9. A. Nazarkin and G. Korn, *Phys. Rev. A* **58**, R61 (1998).
10. S. R. Hartmann, *IEEE QE-4*, 802 (1968).
11. S. Aoki, *Phys. Rev. A* **14**, 2258 (1976).
12. P. Hu, S. Geschwind, and T. M. Jedju, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1357 (1976).
13. Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев, *ЖЭТФ* **69**, 1594 (1975).
14. A. Flusberg, T. Mossberg, and R. Kachru, *Phys. Rev.* **41**, 305 (1978).
15. А. М. Башаров, *Опт. и спектр.* **57**, 961 (1984).
16. Э. А. Манькин, В. В. Самарцев, *Оптическая эхо-спектроскопия*, Наука, Москва (1984).
17. Д. Н. Клышко, *Физические основы квантовой электроники*, Наука, Москва (1986).
18. Y. R. Shen and N. Bloembergen, *Phys. Rev. A* **137**, 1738 (1965).
19. Р. Пантелл, Г. Путхоф, *Основы квантовой электроники*, Мир, Москва (1972).
20. Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, Мир, Москва (1978).
21. В. В. Самарцев, *Ж. прикл. спектр.* **30**, 581 (1979).
22. Г. М. Ершов, У. Х. Копвиллем, *ЖЭТФ* **63**, 279 (1972).