

ПРЕДЕЛЬНОЕ ВРЕМЕННОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ И МИКРОСКОПИИ КОГЕРЕНТНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕРХКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ С ФАЗОВОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ

*А. М. Желтиков**

*Международный лазерный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 августа 2004 г.

Исследованы новые возможности в области когерентной нелинейной спектроскопии и микроскопии, связанные с использованием сверхкоротких лазерных импульсов с управляемой модуляцией фазы. Показано, что в условиях спектроскопии и микроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) с предельно коротким пробным импульсом изменение параметра фазовой модуляции позволяет плавно перестраивать временное разрешение метода в широком диапазоне, верхний и нижний пределы которого определяются длительностями импульсов накачки и зондирования. Исследована зависимость спектрального разрешения спектроскопии и микроскопии КАРС от длительностей импульсов накачки и параметра фазовой модуляции. Предельное спектральное разрешение метода КАРС, определяемое принципом неопределенности, достигается при использовании импульсов накачки с периодической модуляцией фазы.

PACS: 42.65.Wi, 42.81.Qb

1. ВВЕДЕНИЕ

Генерация импульсов когерентного электромагнитного излучения со сверхшироким спектром является одним из наиболее ярких и значимых результатов оптической физики за последние годы. Явление генерации оптических гармоник в поле интенсивного лазерного излучения позволило совершить прорыв в область аттосекундных длительностей импульсов [1–3]. Новые типы световодов — микроструктурированные и фотонно-кристаллические волокна [4–6] — обеспечивают максимальную концентрацию электромагнитного излучения в направляемых модах поля [7, 8] и позволяют сконструировать практически произвольный профиль дисперсии волноводных мод [9, 10]. Благодаря такому уникальному сочетанию свойств микроструктурированные волокна обеспечивают высокие эффективности генерации излучения с шириной спектра, превышающей октаву (суперконтинуум) [11, 12], а также поз-

воляют формировать короткие импульсы излучения со смещенной несущей частотой и управляемой фазовой модуляцией (чирпом) [8, 13–15].

Аттосекундные импульсы и излучение суперконтинуума открывают новые горизонты лазерной спектроскопии и оптической метрологии, позволяя проводить измерения с уникально высоким разрешением по времени [3, 16] и обеспечивая когерентное возбуждение и зондирование физических, химических и биологических объектов в уникально широком частотном диапазоне. С помощью аттосекундных импульсов впервые удалось достичь временного разрешения, достаточного для экспериментальной реализации принципов аттосекундной томографии [17–19] — восстановления картины электронной динамики в атомах и молекулах на основе анализа дифракции электронов, испускаемых системой под влиянием аттосекундных импульсов. Источники излучения суперконтинуума на основе микроструктурированных волокон [11, 12] приводят к революционным изменениям в области оптической метрологии [20–22] и активно ис-

*E-mail: zheltikov@phys.msu.ru

пользуются в нелинейной лазерной спектроскопии [23, 24], оптической когерентной томографии [25], фотохимии [14] и оптике сверхкоротких импульсов [26]. В последние годы микроструктурированные волокна, обеспечивающие высокие эффективности нелинейнооптического преобразования частоты сверхкоротких лазерных импульсов и позволяющие формировать импульсы с управляемой фазовой модуляцией (ФМ), успешно используются для целей спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС-спектроскопии) [27, 28] и КАРС-микроскопии [29].

В настоящей работе показано, что сверхкороткие лазерные импульсы с управляемой модуляцией фазы открывают новые возможности в области когерентной нелинейной спектроскопии, а также интенсивно развивающейся в последние годы КАРС-микроскопии [30]. Импульсы с линейным чирпом позволяют осуществить сканирование мгновенной разности частот в спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света в области комбинационных резонансов. Получены аналитические выражения для временной формы сигнала КАРС при различных соотношениях длительности лазерных импульсов и характерного времени релаксации нелинейного отклика. Указаны пути использования импульсов с фазовой модуляцией в когерентных четырехволновых взаимодействиях для спектроскопии и микроскопии высокого разрешения и исследования быстропротекающих процессов в веществе.

2. СПЕКТРОСКОПИЯ КАРС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИРПИРОВАННЫХ ИМПУЛЬСОВ

Короткие световые импульсы с фазовой модуляцией широко используются для решения задач лазерной спектроскопии и квантового управления [31–40]. В настоящем разделе исследуем возможности использования чирпированных импульсов для измерения спектра нелинейного отклика комбинационно-активной среды. С физической точки зрения, возможность проведения спектральных измерений методами времязрешенной (нестационарной) спектроскопии с использованием чирпированных импульсов основана на том, что зависимость частоты от времени в импульсах с линейной фазовой модуляцией позволяет перейти с помощью линейного преобразования от частотной переменной к переменной времени (рис. 1). Спектр нелинейной восприимчивости среды при этом может быть полу-

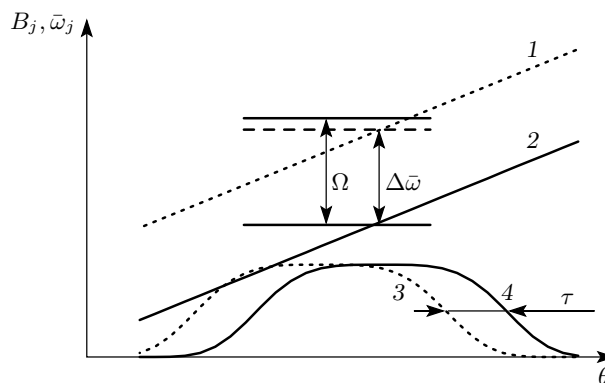


Рис. 1. Зависимости мгновенной частоты $\bar{\omega}_j = \omega_j - \partial \arg A_j / \partial \theta$ и амплитуды B_j первого (пунктирные линии 1 и 3) и второго (сплошные линии 2 и 4) импульсов накачки от бегущего времени в схеме КАРС с использованием ФМ-импульсов (10)–(12). Показаны разность мгновенных частот первого и второго импульсов накачки $\Delta\bar{\omega} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2$, частота комбинационного резонанса Ω и задержка между импульсами накачки τ

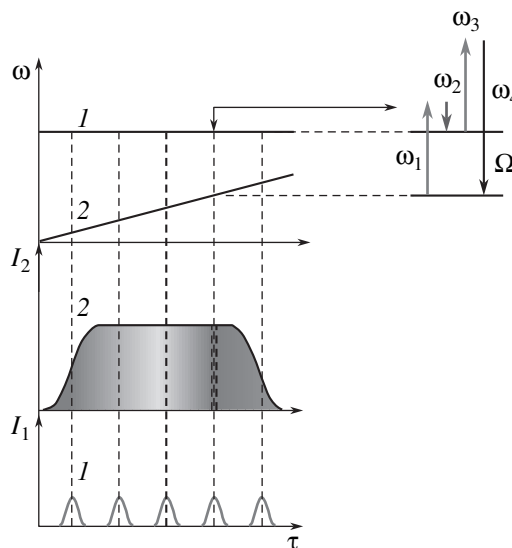


Рис. 2. Принцип фемтосекундной КАРС-спектроскопии с использованием ФМ-импульсов

чен путем измерения зависимости сигнала нелинейного рассеяния от времени задержки между импульсами возбуждения и зондирования [40, 41].

Рассмотрим общий случай генерации нелинейного сигнала в результате процесса когерентного антистоксова рассеяния света $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ (рис. 2) с участием световых импульсов, распространяющих-

ся вдоль оси z ,

$$E_i = A_i \left(t - \frac{z}{v_i}, z \right) \exp [i(k_i z - \omega_i t)] + c.c., \quad (1)$$

где A_i , ω_i , k_i и v_i — соответственно медленно меняющаяся амплитуда, частота, волновое число и групповая скорость i -го импульса, $i = 1, 2, 3, 4$.

Для описания явлений, связанных с распространением световых импульсов через нелинейную среду, будем пользоваться приближением медленно меняющихся огибающей и фазы. Данное приближение накладывает ограничение на протяженность нелинейной среды, длина которой не должна превышать дисперсионную длину $l_d = \tau_0^2/|k_2|$ для минимальной из длительностей импульсов τ_0 и данной дисперсии групповой скорости среды k_2 . Выражение для медленно меняющейся амплитуды сигнала КАРС в первом порядке теории дисперсии имеет следующий вид [42]:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{v_4} \frac{\partial}{\partial t} \right) A_4 \left(t - \frac{z}{v_4}, z \right) = - \frac{2\pi\omega_4^2}{ik_4 c^2} P^{NL} \exp [-i(k_4 z - \omega_4 t)]. \quad (2)$$

Здесь нелинейная поляризация среды третьего порядка по полю имеет вид

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

где $\chi(t_1, t_2, t_3, z)$ — нелинейная кубическая восприимчивость среды, ответственная за процесс КАРС, во временном представлении.

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

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

В спектральном представлении нелинейная восприимчивость (4) зависит только от комбинации частот $\omega_1 - \omega_2$ и соответствует, тем самым, случаю комбинационно-активной среды в условиях, когда частоты оптического излучения далеки от частот всех прочих резонансов (как однофотонных, так и нерамановских многофотонных) в квантовой системе. Физическое содержание приближения (4) заключается в том, что время нерезонансного оптического

отклика системы существенно меньше времени отклика, связанного с резонансной частью оптической восприимчивости. Такое соотношение между временами резонансного и нерезонансного откликов является прямым следствием принципа неопределенности (см., например, [43]). В количественном выражении соотношение между временами резонансного и нерезонансного откликов зависит от отстройки частоты оптического излучения от частот собственных мод квантовой системы. Для наиболее широко распространенных комбинационно-активных веществ это отношение может варьироваться от двух-трех до шести-восьми порядков величины. Введение временной задержки порядка длительности сверхкороткого фемтосекундного импульса $\tau_d \sim 10$ фс, как правило, оказывается достаточным для подавления на несколько порядков вклада нерезонансной составляющей поляризации среды в сигнал когерентного комбинационного рассеяния [37, 38].

Следует отметить, что выражение (4) не накладывает никаких ограничений ни на время релаксации комбинационных мод системы, ни на форму комбинационного резонанса в спектре кубической по полю восприимчивости системы. Чтобы убедиться в этом, вычислим в частотном представлении нелинейную восприимчивость системы, соответствующую выражению (4), для процесса типа КАРС $\omega_a = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$:

$$\begin{aligned} \chi(\omega_a; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) &\propto \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \chi(t_1, z) \delta(t_1 - t_2) \delta(t_3) \times \\ &\times \exp(i\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) \exp(i\omega_3 t_3) dt_1 dt_2 dt_3 = \\ &= \int_0^\infty \chi(t_1, z) \exp [i(\omega_1 - \omega_2)t_1] dt_1 \equiv \chi_{Raman}(\omega_1 - \omega_2). \end{aligned}$$

Форма спектра нелинейной восприимчивости и ее количественные характеристики (включая ширину линии и время отклика) не определены, пока не задан конкретный вид зависимости $\chi(t_1)$. В частности, экспоненциальная форма $\chi(t_1)$ будет соответствовать комбинационному резонансу лоренцевой формы (см. также разд. 3).

Подставляя (4) в (3) и проводя интегрирование по t_1 и t_3 , получаем следующее выражение для нелинейной поляризации:

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

Выражение (5) совместно с уравнением (2) описывает процесс КАРС для плоских волн накачки без учета эффектов дисперсионного расплывания. Энергию сигнала КАРС в пространственно-однородном случае представим в следующем виде:

$$W(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_3(t - \tau) Q(t) dt \right|^2, \quad (6)$$

где τ — время задержки третьего (пробного) импульса поля,

$$Q(t) = \int_0^{\infty} F(t - \theta) \chi(\theta) d\theta, \quad (7)$$

$F(t)$ — вынуждающая сила, определяющаяся типом взаимодействия полей накачки.

Для методически важного частного случая бигармонической накачки имеем $F(t) = F_0 \exp(i\omega t)$, где $\omega = \omega_1 - \omega_2$ — разность частот полей накачки. Вычисление интеграла в выражении (7) в этом режиме приводит к следующему результату:

$$Q(t) = F_0 \vartheta(\omega) \exp(i\omega t), \quad (8)$$

где

$$\vartheta(\omega) = \int_0^{\infty} \chi(\theta) \exp(-i\omega\theta) d\theta \quad (9)$$

— нелинейнооптическая восприимчивость в частотном представлении.

В последующих разделах мы воспользуемся выражениями (5)–(9) для анализа временного и спектрального разрешения методов КАРС-микроскопии и КАРС-спектроскопии с использованием фазово-модулированных лазерных импульсов.

3. КАРС-СПЕКТРОСКОПИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФМ-ИМПУЛЬСОВ С ПЕРЕМЕННОЙ ЗАДЕРЖКОЙ

В этом разделе мы рассмотрим одну из возможных схем когерентной четырехфотонной спектроскопии высокого разрешения, основанную на использовании импульсов с фазовой модуляцией для комбинационного возбуждения нелинейной среды. Отстройка разности мгновенных частот возбуждающих ФМ-импульсов от частоты комбинационного резонанса в этой схеме является линейной функцией времени задержки между возбуждающими ФМ-импульсами (рис. 1). Измерение интенсивности

сигнала КАРС как функции времени задержки между импульсами накачки при этих условиях позволяет исследовать спектр нелинейной восприимчивости среды.

Пусть импульсы накачки с частотами ω_1 и ω_2 промодулированы по фазе и характеризуются равными постоянными скоростями изменения частоты (линейным чирпом, рис. 1), а третий импульс является спектрально ограниченным, т. е. свободным от фазовой модуляции. Пренебрегая дисперсией групповых скоростей, представим амплитуды импульсов накачки в следующем виде:

$$A_1(\theta, z) = B_1(\theta) \exp(-i\alpha\theta^2), \quad (10)$$

$$A_2(\theta, z) = B_2(\theta - \tau) \exp[-i\alpha(\theta - \tau)^2], \quad (11)$$

$$A_3(\theta, z) = B_3(\theta), \quad (12)$$

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

Будем предполагать, что малую длительность в рассматриваемой схеме спектроскопии имеет только третий импульс (выражение (12)). Длительность импульсов (10) и (11) полагается большой по сравнению со временем затухания нелинейной поляризации среды. Спектр этих импульсов, однако, может (и должен) быть достаточно широким вследствие модуляции их фазы. Подобные импульсы обычно получают в эксперименте путем чирпирования сверхкоротких лазерных импульсов. Импульсы (10) и (11) также могут быть сжаты до малых длительностей путем компенсации их чирпа.

Так как разность мгновенных частот импульсов (10) и (11) является линейной функцией τ , имеется возможность перестройки комбинации мгновенных частот

$$\Delta\bar{\omega} = \bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_2 = \omega_1 - \omega_2 + 2\alpha\tau$$

вблизи исследуемого комбинационного резонанса путем изменения времени задержки между импульсами накачки (рис. 1). В терминах частотного представления возможность использования описанной выше схемы для спектроскопии высокого спектрального разрешения связана с тем обстоятельством, что произведение полей $E_1 E_2$ для импульсов с линейной частотной модуляцией и равными скоростями изменения частоты содержит узкую спектральную составляющую (рис. 3), частота которой зависит от времени задержки между импульсами, а ширина

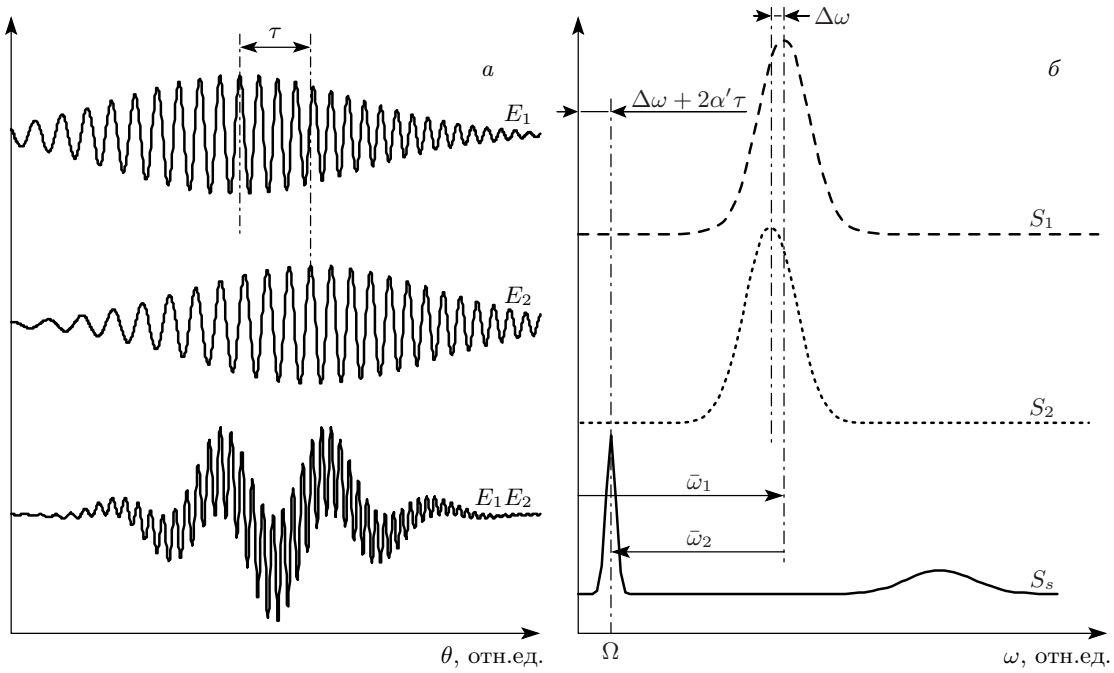


Рис. 3. Диаграмма, поясняющая принцип зондирования комбинационных колебаний с использованием чирпированных импульсов накачки: *a* — зависимости электрического поля первого E_1 и второго E_2 импульсов и их произведения E_1E_2 от бегущего времени θ ; *b* — спектры первого импульса $S_1 = |\int E_1 e^{i\omega\theta} d\theta|^2$, второго импульса $S_2 = |\int E_2 e^{i\omega\theta} d\theta|^2$ и произведения полей импульсов $S_s = |\int E_1 E_2 e^{i\omega\theta} d\theta|^2$. Произведение полей E_1E_2 для импульсов с линейной частотной модуляцией и равными скоростями изменения частоты содержит узкую спектральную составляющую, частота Ω которой зависит от времени задержки между импульсами τ , а ширина определяется спектральной шириной произведения огибающих накачки

определяется спектральной шириной произведения огибающих импульсов накачки $B_1B_2^*$.

Используя выражения (1), (2), (5), (10)–(12) и переходя в бегущую систему координат θ, z , получаем следующее уравнение для амплитуды импульса сигнала КАРС:

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \times \int_0^\infty \chi(t_1, z) B_1(\theta - t_1) B_2^*(\theta - t_1 - \tau) \times \exp(i\Delta\bar{\omega}t_1) dt_1 B_3(\theta) \exp(i\alpha\tau^2 - i\Delta kz), \quad (13)$$

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

В случае, когда изменение огибающих импульсов накачки за характерное время T затухания нелинейной поляризации мало, для значений $t_1 \leq T$ имеем $B_1(\theta - t_1) \approx B_1(\theta)$ и $B_2(\theta - \tau - t_1) \approx B_2(\theta - \tau)$. При

этих предположениях уравнение (13) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{\partial A_4(\theta, z)}{\partial z} = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(\Delta\bar{\omega}, z) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \times \exp(i\alpha\tau^2 - i\Delta kz), \quad (14)$$

где

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

— фурье-образ нелинейной кубической восприимчивости.

В случае пространственно-однородной среды, в которой нелинейная восприимчивость не зависит от z , интегрирование уравнения (14) дает

$$A_4(\theta, \tau, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(\Delta\bar{\omega}) B_1(\theta) B_2^*(\theta - \tau) B_3(\theta) \times \exp(i\alpha\tau^2) \frac{\exp(-i\Delta kz) - 1}{-i\Delta k}. \quad (15)$$

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

При выполнении условий фазового синхронизма, $\Delta k = 0$, выражение (15) приводится к следующему виду:

$$A_4(\theta, \tau, z) = \frac{2i\pi\omega_4^2}{k_4c^2} \chi'(\Delta\bar{\omega}) B_1(\theta) B_2^*(\theta-\tau) B_3(\theta) \times \exp(i\alpha\tau^2) z^2. \quad (16)$$

Для мощности сигнала КАРС имеем

$$W(\tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} A_4(\theta, \tau, z) d\theta \right|^2. \quad (17)$$

Для импульсов с гауссовыми огибающими, $B_j(\theta) = B_{0j} \exp(-\theta^2/\tau_j^2)$, $j = 1, 2, 3$, в режиме двухчастотной КАРС-спектроскопии, $\omega_1 = \omega_2$, $\tau_1 = \tau_2$, вычисление интеграла в выражении (17) приводит к следующему результату:

$$W(\tau) \propto |\chi'(\Delta\bar{\omega})|^2 \exp\left(-\frac{2\tau^2}{\tau_1^2 + 2\tau_2^2}\right). \quad (18)$$

Рассмотрим подробнее важный с методической точки зрения случай однородно уширенного комбинационного резонанса:

$$\chi(t, z) = \chi_0 \exp(-i\Omega t - t/T), \quad (19)$$

где χ_0 — постоянная, Ω — частота комбинационного резонанса. Параметр T в данном случае соответствует времени поперечной релаксации, которое характеризует ширину спектральной линии.

Преобразование Фурье нелинейной восприимчивости (19) дает спектральный профиль лоренцевой формы:

$$\chi'(\omega) = \frac{T}{i(\Omega - \omega)T + 1}. \quad (20)$$

Выражение (18) в этом случае принимает вид

$$W(\tau) \propto \frac{1}{(\Omega - \omega_1 + \omega_2 - 2\alpha\tau)^2 + T^{-2}} \times \exp\left(-\frac{\tau^2}{\tau_1^2 + 2\tau_2^2}\right). \quad (21)$$

Рассматриваемый подход, таким образом, позволяет измерить частотную зависимость нелинейнооптической восприимчивости среды в области комбинационного резонанса.

4. СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ ЧЕТЫРЕХФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФМ-ИМПУЛЬСОВ

В этом разделе мы остановимся на вопросах, связанных со спектральным разрешением спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием chirпированных лазерных импульсов. Успехи, достигнутые в этой области исследований в последние годы, в значительной степени связаны с использованием микроструктурированных волокон [4–6], обеспечивающих высокие эффективности нелинейнооптического преобразования частоты сверхкоротких лазерных импульсов и позволяющих формировать импульсы с контролируемым chirпом [6, 27, 28].

Воспользуемся выражениями (5)–(9) для расчета временной формы сигнала КАРС, формируемого световыми импульсами (10)–(12) (см. рис. 1). Вынуждающая сила для рассматриваемого режима нелинейнооптического взаимодействия может быть представлена в следующем виде:

$$F(t - \theta) = F_0 f(t - \theta) \times \exp[2i\alpha\tau(t - \theta) - i\alpha\tau^2] \exp[i\omega(t - \theta)], \quad (22)$$

где $f(t)$ — временная огибающая вынуждающей силы (импульса накачки с наименьшей длительностью), τ — время задержки между chirпированными импульсами накачки.

Предположим вначале, что изменением формы временной огибающей вынуждающей силы на характерном масштабе времен, соответствующем времени релаксации нелинейности T , можно пренебречь (режим длинных импульсов). Тогда, подставляя выражение (22) в формулу (7), получим

$$Q(t) = F_0 \exp(i\omega t) \exp(-i\alpha\tau^2) \times \exp(2i\alpha\tau t) f(t) \vartheta(\omega + 2\alpha\tau). \quad (23)$$

Временной профиль сигнала КАРС, измеряемый как функция времени задержки τ , в этом режиме воспроизводит форму спектра нелинейнооптической восприимчивости среды:

$$W_{CARS}(\tau, \eta) \propto |\vartheta(\omega + 2\alpha\tau)|^2 \times \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_3(t - \eta) f(t) \exp[i(\omega + 2\alpha\tau)t] dt \right|^2. \quad (24)$$

Для анализа влияния конечной длительности импульсов накачки на спектральное разрешение метода КАРС предположим, что лазерный импульс

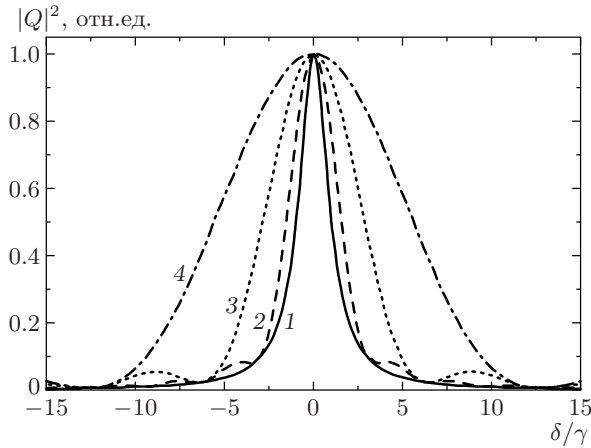


Рис. 4. Спектральный профиль лоренцевой формы с шириной γ (1) и нелинейный отклик $|Q|^2$ (2–4), рассчитанный по формуле (26) в зависимости от отстройки $\delta = \omega_0 - \omega - 2\alpha\tau$ мгновенной разности частот полей накачки от частоты комбинационного резонанса, нормированной на ширину спектральной линии γ ; $\gamma\tau_1 = 2$ (2), 1 (3), 0.5 (4)

имеет прямоугольную форму с длительностью τ_1 , а нелинейный отклик имеет стандартную форму,

$$\chi(\theta) = \chi_0 \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \exp(i\omega_0\theta), \quad (25)$$

соответствующую лоренцевому спектральному профилю с центральной частотой ω_0 и характерной шириной $\gamma = 1/T$.

Выполняя интегрирование в выражении (7), получаем

$$Q(t, \tau_1) \propto \frac{F_0 \exp(i\omega t) \exp[i\alpha\tau(2t - \tau)]}{\gamma - i\delta} \times \{1 - \exp[(-\gamma + i\delta)\tau_1]\}, \quad (26)$$

где $\delta = \omega_0 - \omega - 2\alpha\tau$.

Предельный переход $\tau_1 \rightarrow \infty$ восстанавливает формулу (23) с лоренцевым спектральным профилем:

$$|Q(t, \tau_1 \rightarrow \infty)|^2 \propto \frac{1}{\gamma^2 + (\omega_0 - \omega - 2\alpha\tau)^2}. \quad (27)$$

В общем случае конечная длительность импульса приводит к ограничению спектрального разрешения. На рис. 4 представлен спектральный профиль лоренцевой формы с шириной γ (сплошная линия 1) и нелинейный отклик $|Q|^2$ (линии 2–4), рассчитанный по формуле (26) в зависимости от отстройки $\delta = \omega_0 - \omega - 2\alpha\tau$ мгновенной разности частот полей накачки от частоты комбинационного резонанса, нормированной на ширину спектральной линии

γ . Как видно из представленных результатов, спектральное разрешение метода КАРС снижается по мере уменьшения длительности импульса накачки τ_1 .

В предельном случае $\gamma \rightarrow 0$ имеем

$$|Q(t, \tau_1)| \propto \frac{2 \left| \sin \left[(\omega_0 - \omega - 2\alpha\tau) \frac{\tau_1}{2} \right] \right|}{|\omega_0 - \omega - 2\alpha\tau|}. \quad (28)$$

На основании выражения (28) получаем следующую оценку для спектрального разрешения рассматриваемого метода измерений (см. также рис. 4):

$$\delta\omega_{\text{CARS}} \approx 1/\tau_1. \quad (29)$$

Для получения более точного общего выражения для спектрального разрешения метода КАРС с использованием ФМ-импульсов удобно перейти из временного представления в спектральное, записав нелинейную поляризацию $P(\omega_4)$, наводимую в среде с кубической нелинейностью на антистоксовой частоте $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ (рис. 2), в следующем виде:

$$P(\omega_4) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(\Omega - \omega'') E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \omega'') \times E_3(\omega_4 - \omega'') d\omega' d\omega'', \quad (30)$$

где $E_i(\omega)$ — фурье-образы лазерных полей ($i = 1, 2, 3$), $g(\omega - \Omega)$ — профиль спектральной линии, соответствующей зондируемой комбинационной моде с частотой Ω (рис. 2).

Для комбинационной моды с предельно узкой спектральной линией, $g(\omega - \Omega) = g_0\delta(\omega - \Omega)$, получаем

$$P(\omega_4) \propto E_3(\omega_4 - \Omega) Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega), \quad (31)$$

$$Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E_1(\omega') E_2^*(\omega' - \Omega) d\omega'. \quad (32)$$

Найдем ширину спектра нелинейной поляризации (31), которая и будет определять спектральное разрешение метода КАРС с использованием ФМ-импульсов. Будем считать, что один из импульсов накачки спектрально ограничен, а второй характеризуется квадратичной по времени модуляцией фазы (линейным чирпом) с параметром чирпа α (рис. 2). Вычисление интеграла в выражении (32) для полей накачки с гауссовой формой спектра,

$$E_1(\omega) \propto \tau_1 \sqrt{2\pi} \exp\left[-\frac{\tau_1^2(\omega - \omega_1)^2}{2}\right], \quad (33)$$

$$E_2(\omega) \propto \tau_2 \sqrt{\frac{2\pi}{1-2i\alpha\tau_2^2}} \exp\left[-\frac{\tau_2^2(\omega-\omega_2)^2}{2(1-2i\alpha\tau_2^2)}\right], \quad (34)$$

приводит к следующему результату:

$$|Q(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)| \propto \exp\left[-\frac{(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)^2}{2\left(\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2} + \frac{4\alpha^2}{\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2}}\right)}\right]. \quad (35)$$

Выражение (35) позволяет найти спектральное разрешение метода:

$$\delta\omega_{CARS} = \left(\frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2} + \frac{4\alpha^2}{\tau_1^{-2} + \tau_2^{-2}}\right)^{1/2}. \quad (36)$$

Спектральное разрешение спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием chirпированных импульсов, как следует из формулы (36), определяется длительностями и chirпом импульсов накачки (рис. 5). При $\tau_1 \ll \tau_2$ формула (36) приводится к виду

$$\delta\omega_{CARS} \approx \left(\frac{1}{\tau_1^2} + 4\alpha^2\tau_1^2\right)^{1/2}. \quad (37)$$

В случае $\tau_1^{-2} \ll 4\alpha^2\tau_1^2$ спектральное разрешение метода КАРС определяется выражением

$$\delta\omega_{CARS} \approx 2|\alpha|\tau_1, \quad (38)$$

т. е. изменением мгновенной разности частот полей накачки за время действия импульса минимальной длительности (рис. 2).

Проанализируем выражения (36)–(38) с позиций принципа неопределенности Гейзенберга [44]. Для этой цели представим формулу (36) в виде

$$\delta\omega_{CARS} = \left(\frac{1}{\tau_{eff}^2} + 4\alpha^2\tau_{eff}^2\right)^{1/2}, \quad (39)$$

где

$$\tau_{eff} = \left(\frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2}\right)^{-1/2} \quad (40)$$

— эффективное время измерений, проводимых над системой. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, нижний предел погрешности (неопределенности) измерения энергии δE_H связан с максимальной длительностью Δt измерений, проводимых над системой, соотношением $\delta E_H \Delta t = \hbar$, где \hbar — постоянная Планка. С учетом выражения (39) имеем

$$\delta\omega_{CARS} \tau_{eff} = (1 + 4\alpha^2\tau_{eff}^4)^{1/2}. \quad (41)$$

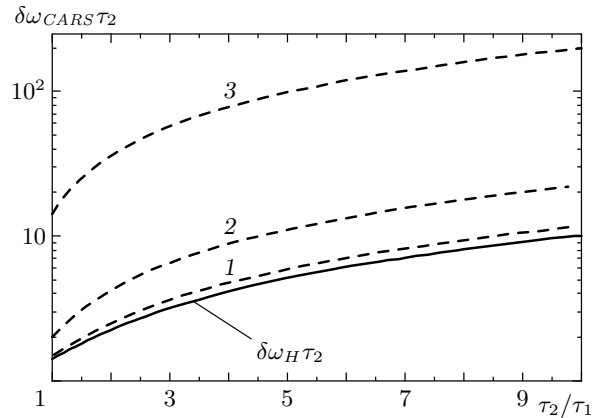


Рис. 5. Зависимость величины $\delta\omega_{CARS}\tau_2$ от отношения длительностей импульсов накачки τ_2/τ_1 при $\alpha\tau_1^2 = 0.3$ (1), 1 (2), 10 (3). Сплошной линией показано произведение $\delta\omega_H\tau_2$, соответствующее предельному спектральному разрешению, определяемому соотношением неопределенностей

Положив $\Delta t = \tau_{eff}$, получим

$$\delta\omega_{CARS} = \frac{1}{\tau_{eff}}(1 + 4\alpha^2\tau_{eff}^4)^{1/2} \geq \frac{\delta E_H}{\hbar}. \quad (42)$$

Как следует из соотношений (42), погрешность спектральных измерений в спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием ФМ-импульсов с линейным chirпом (рис. 5) всегда превышает предельное значение, допускаемое принципом неопределенности. Нижний предел погрешности спектральных измерений в рассматриваемом случае (сплошная линия на рис. 5) достигается при $\alpha = 0$.

5. ИМПУЛЬСЫ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ФАЗЫ И ПРЕДЕЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ КАРС-СПЕКТРОСКОПИИ

В этом разделе мы покажем, что предельное спектральное разрешение, определяемое соотношением неопределенностей, может быть достигнуто при использовании импульсов накачки с периодической модуляцией фазы. Представим поле накачки в виде

$$E(t) = B(t) \exp[i\Phi(t)] \exp(i\omega_0 t), \quad (43)$$

где $\Phi(t)$ — периодическая функция. Представим выражение $\exp[i\Phi(t)]$ в виде ряда Фурье,

$$\exp[i\Phi(t)] = \sum_n q_n \exp(in\sigma t), \quad (44)$$

где σ — период функции $\Phi(t)$, q_n — коэффициенты в разложении Фурье.

Предполагая, что импульс (43) имеет гауссову форму огибающей,

$$B(t) = B_0 \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau_1^2}\right), \quad (45)$$

получим следующее выражение для спектра поля накачки:

$$E(\omega) \propto \sum_n q_n \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0 - n\sigma)^2 \tau_1^2}{2}\right]. \quad (46)$$

Будем предполагать, что имеется лишь один широкополосный импульс накачки, служащий источником фотонов для резонансного возбуждения комбинационных мод. Подобная техника фемтосекундной КАРС-спектроскопии широко используется для исследования сверхбыстрых процессов в молекулярных системах и динамики колебательных волновых пакетов [38, 45–48]. Специальный профиль фазы сверхкоротких импульсов, как показано в работах [49, 50], позволяет добиться значительного уменьшения когерентного фона в спектрах КАРС и повышает селективность КАРС-спектроскопии. Вычисляя интеграл в выражении (32), получаем

$$|Q(\sigma)| \propto \sum_{n,m} q_n q_m \exp\left\{-\frac{[(n-m)\sigma - \Omega]^2 \tau_1^2}{4}\right\}. \quad (47)$$

Сверхкороткие импульсы с периодической модуляцией фазы синтезируются в эксперименте с помощью пространственных модуляторов света [51–53]. В частности, использование гармонической фазовой маски [54] позволяет получать лазерные импульсы вида

$$E(t) = B(t) \exp[i(a \sin \sigma t + \omega_0 t)], \quad (48)$$

где a и σ — амплитуда и частота модуляции фазы.

Спектр таких импульсов описывается выражением

$$E(\omega) \propto \sum_n J_n(a) \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0 - n\sigma)^2 \tau_1^2}{2}\right], \quad (49)$$

где $J_n(x)$ — функции Бесселя порядка n .

Вычисление интеграла в выражении (32) для спектра поля накачки (49) приводит к следующему результату:

$$|Q(\sigma)| \propto \sum_{n,m} J_n(a) J_m(a) \times \exp\left\{-\frac{[(n-m)\sigma - \Omega]^2 \tau_1^2}{4}\right\}. \quad (50)$$

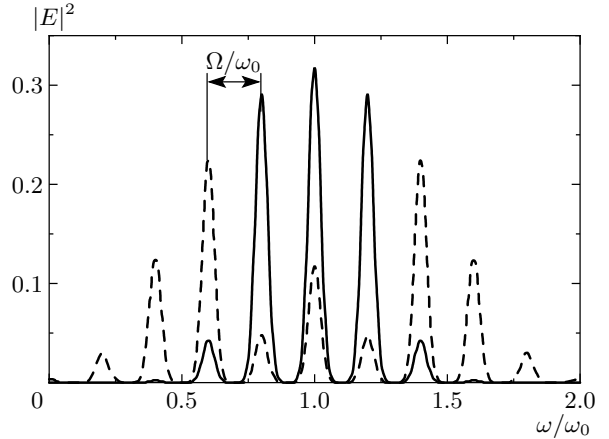


Рис. 6. Спектр импульса с гармонической модуляцией фазы (48) при $(\omega_0 \tau_1)^2 = 1000$, $\sigma/\omega_0 = 0.2$, $a = 1.3$ (сплошная линия), 3.3 (штриховая)

Спектр импульса накачки с периодической модуляцией фазы, как следует из выражений (46) и (49), имеет вид гребенки, состоящей из эквидистантных частотных компонент, разделенных спектральным интервалом σ (рис. 6). Центральная частота n -й частотной компоненты равна $\omega_0 + n\sigma$. Спектральная ширина каждой из частотных компонент в гребенке определяется длительностью импульса τ_1 . Будем полагать, что выполняется неравенство

$$\tau_1 > \sigma^{-1}. \quad (51)$$

При выполнении этого условия спектральный интервал между частотными компонентами гребенки превышает их ширину (рис. 6) и гребенка может быть использована в качестве частотной линейки для спектральных измерений. В предельном случае $\tau_1 \rightarrow \infty$ спектр импульса накачки имеет вид гребенки эквидистантных спектральных компонент с бесконечно малой спектральной шириной:

$$E(\omega) \propto \sum_n q_n \delta(\omega - \omega_0 - n\sigma). \quad (52)$$

При выполнении равенства

$$(n-m)\sigma = \Omega \quad (53)$$

обеспечивается условие резонансного возбуждения комбинационных мод с частотой Ω . Спектральное разрешение метода КАРС, как следует из формул (47), (50), определяется при этом обратной длительностью импульса накачки. Сравнение выражений (35) и (47) показывает, что спектральное разрешение спектроскопии и микроскопии КАРС в услови-

ях использования одного импульса накачки с периодической модуляцией фазы совпадает с предельным спектральным разрешением $\delta E_H \hbar^{-1}$ стандартной схемы КАРС, основанной на использовании двух импульсов накачки с центральными частотами $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$.

Условие (53) также соответствует максимальной селективности возбуждения комбинационно-активных мод широкополосным полем сверхкороткого лазерного импульса, так как вся энергия поля при этом сосредоточена (рис. 6) в резонансных спектральных компонентах лазерного излучения (см. также [55]).

6. ВРЕМЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ МЕТОДА КАРС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФМ-ИМПУЛЬСОВ

В настоящем разделе мы исследуем временное разрешение спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием chirпированных лазерных импульсов. Имея в виду схему КАРС с использованием chirпированных импульсов накачки с гауссовой формой огибающих, запишем вынуждающую силу в выражении (7) в следующем виде:

$$F(t - \theta) = F_0 \exp \left[-\frac{(t - \theta)^2}{\tau_1^2} \right] \times \exp [i\alpha(t - \theta)^2] \exp [i\omega(t - \theta)], \quad (54)$$

где τ_1 — характерная длительность импульсов накачки (в случае существенно различных длительностей импульсов накачки — минимальная из длительностей), $\omega = \omega_1 - \omega_2$ — разность центральных частот полей накачки.

Для определения временного разрешения техники КАРС рассмотрим случай среды с мгновенным нелинейнооптическим откликом, положив $\chi(\theta) = h_0 \delta(\theta)$. Вычисление интегралов в выражениях (6) и (7) для этого случая приводит к следующей зависимости сигнала КАРС от времени задержки η пробного лазерного импульса с характерной длительностью τ_3 :

$$W_{CARS}(\eta, \alpha) \propto W_0 \exp \left\{ -\frac{\eta^2}{\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3)} \right\}, \quad (55)$$

где

$$\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3) = \frac{\tau_3^2 [(\tau_1^2 + \tau_3^2)^2 + \alpha^2 \tau_1^4 \tau_3^4]}{\tau_1^2 (\tau_1^2 + \tau_3^2) - (\tau_1^2 + \tau_3^2)^2 - \alpha^2 \tau_1^4 \tau_3^4}. \quad (56)$$

На рис. 7 представлена зависимость отношения $\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3)/\tau_3^2$, характеризующего временное разрешение метода КАРС, от параметра chirпа импульса

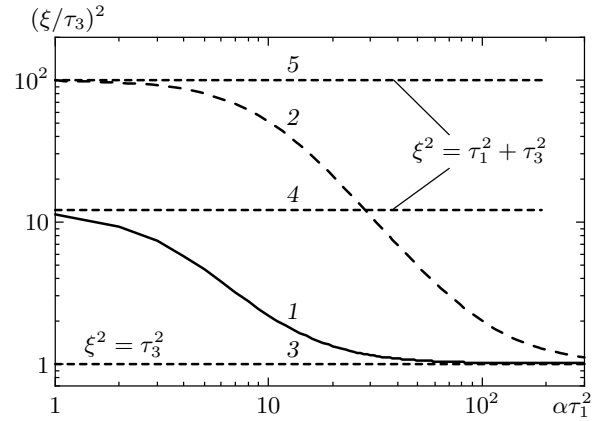


Рис. 7. Зависимость фактора $\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3)/\tau_3^2$, характеризующего временное разрешение метода КАРС, от параметра chirпа импульса накачки при $\tau_3/\tau_1 = 0.3$ (1), 0.1 (2). Горизонтальные линии — предельные значения временного разрешения метода КАРС, соответствующие уровням $\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3) = \tau_3^2$ (3) и $\xi^2(\alpha, \tau_1, \tau_3) = \tau_1^2 + \tau_3^2$ при $\tau_3/\tau_1 = 0.3$ (4), 0.1 (5)

накачки, рассчитанная по формуле (56) для отношения длительностей лазерных импульсов $\tau_3/\tau_1 = 0.3$ (кривая 1) и 0.1 (кривая 2). В частном случае спектрально-ограниченных импульсов накачки, $\alpha = 0$, выражение (56) приводит к следующему физически наглядному результату:

$$W_{CARS}(\eta, \alpha = 0) \propto W_0 \exp \left(-\frac{\eta^2}{\tau_1^2 + \tau_3^2} \right). \quad (57)$$

Временное разрешение метода КАРС в этом режиме (штриховые линии 4 и 5 на рис. 7) определяется интуитивно очевидным выражением

$$\delta t \approx (\tau_1^2 + \tau_3^2)^{1/2}. \quad (58)$$

Случай больших α соответствует широкому спектру ФМ-импульса накачки. Временное разрешение метода КАРС при этом определяется длительностью пробного импульса (штриховая линия 3 на рис. 7):

$$W_{CARS}(\eta, |\alpha| \tau_1^2 \tau_3^2 > \tau_1^2, \tau_3^2) \propto W_0 \exp \left(-\frac{\eta^2}{\tau_3^2} \right). \quad (59)$$

Таким образом, в условиях КАРС-экспериментов с предельно коротким пробным импульсом ($\tau_3 \ll \tau_1$) параметр chirпа позволяет плавно перестраивать (рис. 7) временное и спектральное разрешение метода от $\delta t \approx (\tau_1^2 + \tau_3^2)^{1/2} \approx \tau_1$ в случае малых α до $\delta t \approx \tau_3 \ll \tau_1$ в случае сильно chirпированных

импульсов накачки. Это обстоятельство открывает широкие возможности для использования процесса КАРС как метода спектроскопии и микроскопии быстропротекающих процессов в газовой и конденсированной фазах. Значительный интерес, в частности, представляет возможность использования спектроскопии и микроскопии КАРС для целей аттосекундной метрологии и аттосекундной томографии. Как показывает представленный в настоящем разделе анализ, для осуществления спектроскопии и микроскопии КАРС с субфемтосекундным временным разрешением лишь один из световых импульсов, участвующих в нелинейнооптическом взаимодействии, должен иметь аттосекундную длительность.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ, представленный в настоящей работе, показывает, что сверхкороткие лазерные импульсы с управляемой модуляцией фазы открывают новые возможности в области когерентной нелинейной спектроскопии и микроскопии. В частности, импульсы с квадратичным законом временной модуляции фазы (линейным чирпом) задают простое взаимно-однозначное соответствие между временем задержки и отстройкой разности частот полей накачки от частоты исследуемой комбинационной моды. На основе анализа полученных аналитических выражений для временной формы сигнала КАРС, формируемого импульсами с фазовой модуляцией, указаны пути использования чирпированных импульсов для нелинейной спектроскопии и микроскопии высокого разрешения, а также для исследования быстропротекающих процессов в веществе. Показано, что в условиях спектроскопии и микроскопии КАРС с предельно коротким пробным импульсом изменение параметра чирпа позволяет плавно перестраивать временное разрешение метода в широком диапазоне, верхний и нижний пределы которого определяются длительностями импульсов накачки и зондирования. Этот результат открывает широкие возможности для использования процесса КАРС как метода спектроскопии и микроскопии быстропротекающих процессов в газовой и конденсированной фазе, включая измерения на субфемтосекундной временной шкале. Спектральное разрешение спектроскопии и микроскопии КАРС с использованием фазово-модулированных импульсов определяется длительностями импульсов накачки и параметром фазовой модуляции. Для импульсов накачки с линейным чирпом погрешность

спектральных измерений методом КАРС всегда превышает предельное значение, допускаемое принципом неопределенности. Предельное спектральное разрешение на уровне, определяемом соотношением неопределенностей, достигается при использовании импульсов накачки с периодической модуляцией фазы.

Автор признателен А. Н. Наумову за полезные и интересные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МД-42.2003.02), РФФИ (гранты №№ 03-02-16929, 03-02-20002-БНТС, 04-02-39002-ГФЕН2004, 04-02-81036-Бел2004), ИНТАС (гранты №№ 03-51-5037, 03-51-5288), Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF, проект RP2-2558) и Европейского офиса научных исследований (проект 62558-04-P-6043).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger et al., *Science* **292**, 1689 (2001).
2. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger et al., *Science* **291**, 1923 (2001).
3. M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann et al., *Nature* **414**, 509 (2001).
4. R. F. Cregan, B. J. Mangan, J. C. Knight et al., *Science* **285**, 1537 (1999).
5. P. St. J. Russell, *Science* **299**, 358 (2003).
6. А. М. Желтиков, *Оптика микроструктурированных волокон*, Наука, Москва (2004).
7. А. В. Fedotov, А. М. Zheltikov, А. Р. Tarasevitch, and D. von der Linde, *Appl. Phys. B* **73**, 181 (2001).
8. А. М. Желтиков, *УФН* **174**, 73 (2004).
9. W. H. Reeves, D. V. Skryabin, F. Biancalana et al., *Nature* **424**, 511 (2003).
10. D. V. Skryabin, F. Luan, J. C. Knight, and P. St. J. Russell, *Science* **301**, 1705 (2003).
11. *Nonlinear Optics of Photonic Crystals*, Feature issue of *J. Opt. Soc. Amer. B* **19**, № 9 (2002), ed. by C. M. Bowden and A. M. Zheltikov.
12. *Supercontinuum Generation*, Special issue of *Appl. Phys. B* **77**, Nos. 2/3 (2003), ed. by A. M. Zheltikov.
13. D. A. Akimov, E. E. Serebryannikov, A. M. Zheltikov et al., *Opt. Lett.* **28**, 1948 (2003).

14. S. O. Konorov and A. M. Zheltikov, *Opt. Express* **11**, 2440 (2003).
15. S. O. Konorov, E. E. Serebryannikov, A. M. Zheltikov, Ping Zhou, A. P. Tarasevitch, and D. von der Linde, *Opt. Lett.* **29**, 1545 (2004).
16. M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger et al., *Nature* **419**, 803 (2002).
17. H. Niikura, F. Legare, R. Hasbani et al., *Nature* **421**, 826 (2003).
18. H. Niikura, F. Legare, R. Hasbani et al., *Nature* **417**, 917 (2002).
19. R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker et al., *Nature* **427**, 817 (2004).
20. D. J. Jones, S. A. Diddams, J. K. Ranka et al., *Science* **288**, 635 (2000).
21. R. Holzwarth, T. Udem, T. W. Hänsch, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, and P. St. J. Russell, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2264 (2000).
22. Th. Udem, R. Holzwarth, and T. W. Hänsch, *Nature* **416**, 233 (2002).
23. S. O. Konorov, D. A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar et al., *Appl. Phys. B* **78**, 547 (2004).
24. A. B. Fedotov, Ping Zhou, A. P. Tarasevitch et al., *J. Raman Spectr.* **33**, 888 (2002).
25. I. Hartl, X. D. Li, C. Chudoba et al., *Opt. Lett.* **26**, 608 (2001).
26. A. Baltuska, T. Fuji, and T. Kobayashi, *Opt. Lett.* **27**, 1241 (2002).
27. С. О. Коноров, Д. А. Акимов, А. А. Иванов, М. В. Алфимов, А. М. Желтиков, *ЖЭТФ* **126**, 26 (2004).
28. S. O. Konorov, D. A. Akimov, E. E. Serebryannikov, A. A. Ivanov, M. V. Alfimov, and A. M. Zheltikov, *Phys. Rev. E* **70**, 057601 (2004).
29. H. N. Paulsen, K. M. Hilligse, J. Thogersen, S. R. Keiding, and J. J. Larsen, *Opt. Lett.* **28**, 1123 (2003).
30. A. Zumbusch, G. R. Holtom, and X. Sunney Xie, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4142 (1999).
31. E. T. J. Nibbering, D. A. Wiersma, and K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 514 (1992).
32. W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh, *Science* **259**, 1581 (1993).
33. B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995).
34. T. Lang and M. Motzkus, *J. Opt. Soc. Amer. B* **19**, 340 (2002).
35. C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410 (1995).
36. A. Assion, T. Baumert, M. Bergt et al., *Science* **282**, 919 (1998).
37. J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus, *Nature* **417**, 533 (2002).
38. D. Zeidler, S. Frey, W. Wohlleben et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 5231 (2002).
39. S. O. Konorov, D. A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar, D. Chorvat Jr., D. Chorvat, and A. M. Zheltikov, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 572 (2003).
40. A. M. Zheltikov and A. N. Naumov, *Quant. Electr.* **30**, 606 (2000); A. N. Naumov and A. M. Zheltikov, *J. Raman Spectr.* **32**, 960 (2001).
41. A. N. Naumov and A. M. Zheltikov, *Appl. Phys. B* **77**, 369 (2003).
42. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
43. P. N. Butcher and D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge Univ., Cambridge (1991).
44. W. Heisenberg, *Z. Phys.* **43**, 172 (1927).
45. *Femtosecond Coherent Raman Spectroscopy*, Special Issue of the *J. Raman Spectr.* **31**, Nos. 1/2 (2000), ed. by W. Kiefer.
46. M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny, and W. Kiefer, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4059 (1998).
47. A. Materny, T. Chen, M. Schmitt et al., *Appl. Phys. B* **71**, 299 (2000).
48. T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 445 (2000).
49. N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg, *Nature* **418**, 512 (2002).
50. D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg, *Phys. Rev. A* **65**, 043408 (2002).
51. A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wulvert, *Opt. Lett.* **15**, 326 (1990).
52. C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren, *Opt. Lett.* **19**, 737 (1994).
53. A. M. Weiner, *Progr. Quant. Electr.* **19**, 161 (1995).
54. T. Hornung, R. Meier, D. Zeidler, K.-L. Kompa, D. Proch, and M. Motzkus, *Appl. Phys. B* **71**, 277 (2000).
55. A. M. Zheltikov, *J. Raman Spectr.* **33**, 112 (2002).