

СЕЛЕКЦИЯ МОЛЕКУЛ ПО ИХ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

*Д. В. Жданов**, *Б. А. Гришанин***, *В. Н. Задков****

*Международный лазерный центр,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 1 марта 2006 г.

Показано, что одновременное воздействие электростатического и резонансных лазерных полей на ансамбль молекул может быть использовано для селекции молекул по их ориентации за счет изменения их внутреннего состояния. В отличие от большинства других способов управления ориентацией молекул, предложенный метод не требует предварительного вымораживания вращательных степеней свободы молекул и способен обеспечивать высокую эффективность даже при комнатных температурах.

PACS: 42.50.Hz, 33.80.-b, 82.37.Vb

1. ВВЕДЕНИЕ

Под двумерной и трехмерной ориентацией молекул понимается такое их пространственное упорядочение, при котором фиксируются два или три пространственных угла Эйлера, так что направления соответственно одной либо всех трех привязанных к молекуле осей (молекулярная система координат) совмещаются с направлениями осей реперной системы координат, фиксированной в пространстве. Поиск эффективных методов ориентации молекул, стимулированный широким спектром перспективных приложений в различных областях физики, химии и биологии, является одним из ключевых аспектов современных исследований по разработке методов контроля молекулярной динамики [1–13]. Так, управление ориентацией молекул открывает новые возможности в стереохимии при изучении процессов столкновений и ионизации (см., например, [1, 2]), пространственных эффектов в динамике таких химических реакций, как дистилляция энантиомеров [3–10]. Необходимость получения ансамблей ориентированных молекул возникает при решении задач, относящихся к самым разнообразным об-

ластям исследований — от генерации высоких гармоник [11] до реализации квантовых вычислений [12].

Несмотря на достаточно большое число работ в этой области, управление ориентацией небольших молекул до сих пор остается открытым вопросом. На сегодняшний день наиболее детально исследовано двумерное ориентирование таких молекул во внешнем электростатическом поле [14–16]. Однако такой подход применим только к сильнополярным молекулам и эффективен лишь при очень низких температурах, когда энергия электростатического взаимодействия сравнима с характерной вращательной энергией.

Существенно большую эффективность продемонстрировали лазерные методы управления. Так, в работах [17–20] теоретически и экспериментально показана возможность лазерно-индуцированного двумерного и трехмерного выстраивания молекул, т.е. ориентации соответственно одной или трех осей молекулярной системы координат коллинеарно (но не обязательно сонаправлено) осям пространственно фиксированной реперной системы координат. Лазерный метод выстраивания применим к большинству асимметричных молекул даже при комнатных температурах (см., например [21]) и уже нашел ряд практических приложений (подробности можно найти в обзоре [13]). Однако с

*E-mail: zhdanov@comsim1.phys.msu.ru

**E-mail: grishan@comsim1.phys.msu.ru

***E-mail: zadkov@comsim1.phys.msu.ru

его помощью невозможно добиться ориентации молекул, поскольку используемое внешнее воздействие не обладает селективностью по отношению к операции пространственной инверсии.

В работах [22, 23] показано, что ориентации молекул можно достичь, дополняя лазерное воздействие в предыдущем методе электростатическим. Другим подходом является использование оптимизированного лазерного излучения (в том числе оптимизированных последовательностей коротких импульсов) [24–26], а также многокомпонентного сфазированного лазерного поля [30]. При этом требуемая селективность к инверсии присутствует в самом лазерном воздействии, поскольку в нем имеются нечетные по полю составляющие. Несмотря на большую эффективность этих методов по сравнению с методами, основанными на использовании только статического поля, их общим недостатком по-прежнему остается необходимость понижения начальной вращательной температуры молекул до нескольких кельвинов.

В настоящей работе предлагается принципиально иной подход к контролю ориентации молекул, свободный от указанного выше недостатка. В его основе лежит не одновременное ориентирование всех молекул, а селекция тех молекул, которые в данный момент обладают требуемой пространственной ориентацией. При этом отобранные молекулы будут отличаться от остальных специально приготовленным внутренним состоянием, которое позволяет выделить их в отдельный подансамбль. По мере изменения ориентации молекул состав такого выделенного подансамбля должен динамически обновляться за характерное время, определяемое частотами их вращения. Использование метода лазерной селекции может быть эффективно для управления процессами, при реализации которых имеется возможность независимой работы с указанным выделенным подансамблем. Для этого необходимо, чтобы динамика этих процессов зависела не только от ориентации молекулы, но и от ее начального внутреннего (электронно-колебательного) состояния, а время их осуществления было существенно меньше характерного периода свободного вращения молекул. Примерами таких процессов могут быть ионизация, рассеяние, дистилляция энантиомеров и многие другие химические реакции.

Предложенный метод селекции молекул по двумерной ориентации основан на совместном воздействии электростатического и лазерного полей: лазерное воздействие служит для перемещения населенностей между электронно-колебательными уров-

нями молекулы при изменении ее ориентации, обеспечивающего селекцию молекул, выстроенных коллинеарно некоторой выделенной пространственной оси. Электростатическое поле регулирует этот процесс путем создания асимметрии в условиях селекции молекул, ориентированных параллельно и антипараллельно направлению выделенной пространственной оси, тем самым обеспечивая селекцию по ориентации.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 приведен качественный анализ предлагаемого метода селекции молекул. В разд. 3 обсуждаются условия, которым должны удовлетворять молекулярные параметры для организации эффективного контроля и дается характеристика соответствующего класса молекул. В разд. 4 обсуждаются результаты численного моделирования динамики селекции молекул. Обзор результатов и основные выводы содержатся в разд. 5.

2. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА СЦЕНАРИЯ ЛАЗЕРНОЙ СЕЛЕКЦИИ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим задачу селекции из ансамбля хаотически ориентированных молекул тех из них, у которых ориентация некоторого фиксированного внутримолекулярного направления \mathbf{m} параллельна направлению \mathbf{e}_z пространственно-фиксированной оси z реперной системы координат. Соответственно, отсеleetированные молекулы характеризуются малым значением угла $\alpha = \widehat{\mathbf{m}, \mathbf{e}_z}$ между осью z и направлением \mathbf{m} . Для селекции молекул по их ориентации требуется обеспечить такие условия, при которых приближение направления \mathbf{m} к направлению \mathbf{e}_z (т. е. вхождение в область углов α , близких к 0) в результате хаотического теплового вращения будет сопровождаться переходом молекулы из основного вибронного состояния $|1\rangle$ в некоторое возбужденное колебательное состояние $|3\rangle$. Кроме того, при потере требуемой ориентации в процессе дальнейшего вращения, т. е. в момент выхода из данной области, должен индуцироваться процесс обратного перехода $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$, в результате которого молекула должна вернуться в основное вибронное состояние.

Движение населенностей между уровнями $|1\rangle$ и $|3\rangle$ можно осуществить через промежуточное высоколежащее возбужденное электронно-колебательное состояние $|2\rangle$ под действием двух лазерных полей \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 с частотами ω_1 и ω_2 , близкими к частотам резонансных переходов $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ (см. рис. 1а). Резонансное лазерное воздействие в

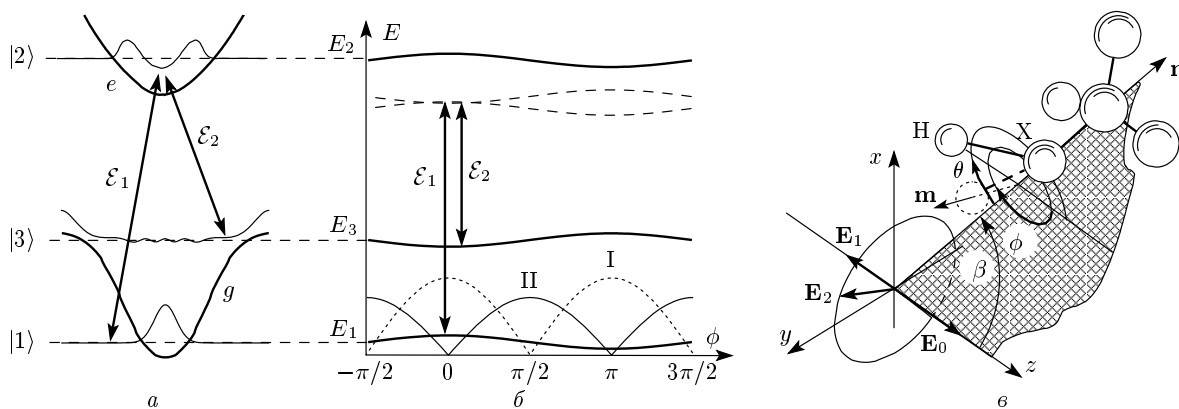


Рис. 1. а) Схема энергетических уровней, используемых в процессе селекции молекул лазерным полем. Потенциал для простоты изображен симметричным, однако такая симметрия вовсе не является обязательной. б) Зависимость энергий рабочих уровней от ориентации молекулы (угла ϕ) для случая $\beta = \pi/2$ и принципиальная схема соответствующих фотоиндуцированных переходов. Расстояние между двумя штриховыми линиями характеризует величину отстройки от резонанса при двухфотонном переходе. В нижней части рисунка схематически показан характер зависимостей величин $|g_1|$ (I) и $|g_2|$ (II) от угла ϕ . в) Поляризационная конфигурация действующих на молекулу полей. Показан также способ введения углов, характеризующих ориентацию молекул

силу векторного характера дипольного момента зависит от поляризации компонент поля и ориентации молекулы, поэтому вращение молекулы будет приводить к модуляции интенсивности взаимодействия с полем. В результате воздействие каждой из компонент поля будет иметь форму последовательности эффективных импульсов с длительностями, зависящими от характерной частоты вращения. Если эта частота достаточно мала в сравнении с частотами Раби возбуждаемых резонансных переходов, то взаимодействие с лазерным полем будет адиабатическим. В этом случае путем надлежащего выбора поляризации лазерных полей можно придать воздействию характер цепочки двухфотонных процессов вынужденного адиабатического прохождения [31], с помощью которой будет осуществляться ориентационно-зависимое движение населенностей между состояниями $|1\rangle$ и $|3\rangle$ без заселения возбужденного электронного уровня $|2\rangle$.

Усредненный по быстрым осцилляциям поля результат такого адиабатического лазерного воздействия является симметричным по отношению к молекулам с противоположными ориентациями ($\alpha = 0, \pi$). Поэтому в дополнение к лазерному необходимо использовать электростатическое поле \mathcal{E}_0 . За счет ориентационно-зависимых штарковских сдвигов оно нарушает условие двухфотонного резонанса для перехода $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ вблизи $\alpha = \pi$, блокируя тем самым селекцию молекул с ориентацией, противоположной требуемой.

Целью нашего исследования является создание метода селекции, применимого при нормальных условиях, когда даже для небольших молекул имеет место тепловое возбуждение высоколежащих вращательных состояний, отвечающих большим величинам углового момента. Это позволяет описывать вращения молекул классически.

В дальнейшем для простоты будем использовать упрощенную одномерную модель вращений. При этом мы ограничиваемся рассмотрением только молекул, имеющих форму вытянутого волчка. Направим молекулярно-фиксированную ось \mathbf{n} вдоль главной оси инерции молекулы, отвечающей наименьшему моменту инерции I_{min} . Тогда для оси \mathbf{n} будет характерно наибольшее значение проекции ν_n угловой скорости вращения $\boldsymbol{\nu}$, а направление самой оси \mathbf{n} будет меняться с существенно меньшими вращательными скоростями. Дополнительно будем предполагать, что эти медленные вращения происходят на временах, значительно превосходящих характерное время релаксации τ — минимальное время всех релаксационных процессов, связанных с переходом молекулы в основное состояние. В этом случае лазерно-индуцированная динамика будет подстраиваться под изменяющееся во времени положение оси \mathbf{n} адиабатически. При этом углы, определяющие ориентацию этой оси, можно рассматривать как параметры, не зависящие от остальных степеней свободы молекулы. Из дальнейшего рассмотрения будет видно, что динамика лазерной селекции определя-

ется, в основном, быстрыми вращениями. Поэтому нет необходимости учета изменения медленно меняющихся углов и достаточно учитывать наличие соответствующего движения в порождаемом им статистическом распределении по углам. Учет последнего сводится в результате к статистическому усреднению по распределению этих углов в ансамбле всех молекул. Тогда в качестве динамической вращательной переменной будет выступать только угол ϕ , описывающий вращение вокруг молекулярной оси \mathbf{n} (рис. 1б). Таким образом, в рассматриваемой одномерной модели свободное вращение молекулы представляется как равномерное изменение во времени угла ϕ с частотой ν_n .

Для организации селективирующего воздействия уровни $|2\rangle$ и $|3\rangle$ следует выбрать так, чтобы в молекулярной системе координат векторы $\langle 1|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$, $\langle 3|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$ и \mathbf{m} были коллинеарны, а штарковские сдвиги δE_q ($q = 2, 3$) уровней $|2\rangle$ и $|3\rangle$ в статическом поле \mathcal{E}_0 относительно уровня $|1\rangle$ зависели от ориентации молекулы как $\cos \alpha = \sin \beta \cos \phi$:

$$\delta E_q(\mathcal{E}_0, \beta, \phi) = \delta E_q^0(|\mathcal{E}_0|) \sin \beta \cos \phi,$$

где $\beta = (\widehat{\mathbf{e}_z, \mathbf{n}})$ — угол между осями \mathbf{n} и z (см. рис. 1б). В следующем разделе будет показано, что последнее условие достигается, если направление постоянной составляющей поля \mathcal{E}_0 совпадает с \mathbf{e}_z . Лазерное поле

$$\mathcal{E}_1 = A_1 \mathbf{e}_z \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$$

должно быть линейно поляризованным вдоль \mathbf{e}_z , а поле

$$\mathcal{E}_2 = A_2 [\mathbf{e}_x \cos(\omega_2 t + \varphi_2) + \mathbf{e}_y \sin(\omega_2 t + \varphi_2)]$$

иметь круговую поляризацию, плоскость которой перпендикулярна \mathbf{e}_z (рис. 1б).

Пренебрегая всеми нерезонансными переходами, гамильтониан молекулы во внешнем поле можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_0^I + \hat{H}_1^I + \hat{H}_2^I, \quad (1)$$

где

$$\hat{H}_0 = E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| + E_3|3\rangle\langle 3|$$

— собственный гамильтониан молекулы, а E_p ($p = 1, 2, 3$) — невозмущенные значения энергий уровней $|p\rangle$. Слагаемые \hat{H}_0^I , \hat{H}_1^I и \hat{H}_2^I описывают взаимодействие молекулы соответственно с электростатическим полем \mathcal{E}_0 и лазерными полями \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0^I(\mathcal{E}_0, \beta, \phi) &= \delta E_2|2\rangle\langle 2| + \delta E_3|3\rangle\langle 3|, \\ \hat{H}_1^I(\mathcal{E}_1, \beta, \phi) &= H_{1,2}^1|1\rangle\langle 2| + \text{H.c.}, \\ \hat{H}_2^I(\mathcal{E}_2, \beta, \phi) &= H_{3,2}^2|3\rangle\langle 2| + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь

$$H_{p,r}^i = H_{p,r}^i(\mathcal{E}_i, \beta, \phi) = \langle p|\hat{\mathbf{d}}|r\rangle \mathcal{E}_i$$

описывают лазеро-индуцированные дипольные переходы и $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента.

Используя для описания колебательно-вращательных переходов приближение Франка–Кондона, можно привести выражения для $H_{p,r}^i$ к виду

$$H_{1,2}^1 = \hbar \Omega_1 \mathbf{m} \cdot \mathbf{e}_z \cos(\omega_1 t + \varphi_1),$$

$$H_{3,2}^2 = \hbar \Omega_2 \mathbf{m} \cdot [\mathbf{e}_x \cos(\omega_2 t + \varphi_2) + \mathbf{e}_y \sin(\omega_2 t + \varphi_2)],$$

где

$$\Omega_1 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{F_{1,2}} |A_1(t) \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle_e|,$$

$$\Omega_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{F_{3,2}} |A_2(t) \langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle_e|.$$

Здесь $F_{p,r}$ — факторы Франка–Кондона, а $\langle g|\hat{\mathbf{d}}|e\rangle_e$ — редуцированный матричный элемент перехода между основным и возбужденным электронными состояниями, усредненный по электронным переменным в равновесной ядерной конфигурации.

Введя отстройки

$$\Delta_1 = \frac{1}{\hbar} (E_2 - E_1) - \hbar \omega_1,$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{\hbar} (E_3 - E_1) - (\omega_1 - \omega_2)$$

и преобразовав гамильтониан (1), записанный в базисе $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$, с использованием приближения вращающихся волн, мы можем записать эффективный гамильтониан в матричном виде:

$$\hat{H}_{eff} = \begin{pmatrix} 0 & g_1 & 0 \\ g_1^* & -\hbar \Delta_1 + \delta E_2 & g_2 \\ 0 & g_2^* & -\hbar \Delta_2 + \delta E_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где

$$g_1 = \frac{1}{2} \hbar \Omega_1 e^{-i\delta_1} \sin \beta \cos \phi,$$

$$g_2 = \frac{1}{2} \hbar \Omega_2 e^{-i\delta_2(\mathbf{n})} (\sin \phi + i \cos \beta \cos \phi)$$

— комплексные частоты Раби, а δ_1, δ_2 — постоянные фазы.

Проанализируем сначала ситуацию, когда постоянное поле \mathcal{E}_0 отсутствует, направление поляризации компоненты \mathcal{E}_1 лежит в плоскости вращения

(т.е. $\beta = \pi/2$ и $\alpha = \phi$) и для двухфотонного перехода $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ выполняется условие точного резонанса, т.е. $\Delta_2 = 0$. Поскольку в этом случае индуцированные постоянным полем штарковские сдвиги отсутствуют, диагональные элементы матрицы (3) не зависят от ориентации молекулы, и вид гамильтониана упрощается:

$$\hat{H}'_{eff} = \begin{pmatrix} 0 & g_1 & 0 \\ g_1^* & -\hbar\Delta_1 & g_2 \\ 0 & g_2^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Собственный вектор (4), имеющий вид

$$\psi_d(\phi) = \text{const} \{-e^{-i\delta_1} \Omega_2 \sin \phi, 0, e^{i\delta_2} \Omega_1 \cos \phi\}, \quad (5)$$

удовлетворяет условию $(\hat{H}'_1 + \hat{H}'_2)\psi_d = 0$ и поэтому соответствует темному состоянию. Если частота вращения ν_n не слишком велика, то состояние молекулы будет мало отличаться от состояния, описываемого вектором ψ_d , адиабатически следуя за его изменениями. Заметим, что $\psi_d(0) = \psi_d(\pi) = \{0, 0, 1\}$, а $\psi_d(\pm\pi/2) = \{1, 0, 0\}$. Следовательно, вхождение молекулы в процессе вращения в области углов вблизи $\phi = 0$ и $\phi = \pi$ сопровождается ее переходом в состояние $|3\rangle$, а выход из этих областей — возвратом в состояние $|1\rangle$.

Лазерно-индуцированная динамика обмена населенностями между уровнями $|1\rangle$ и $|3\rangle$ через транзитное слабозаселенное состояние $|2\rangle$ может быть истолкована как цепочка последовательных процессов вынужденного адиабатического прохождения. Действительно, при заданной ориентации молекулы интенсивность воздействия каждой из компонент лазерного поля определяется абсолютными значениями $|g_1|$ и $|g_2|$ соответствующих частот Раби. Общий вид зависимостей величин $|g_1|$ и $|g_2|$ от угла ϕ показан на рис. 1б. Видно, что интенсивность воздействия каждой из компонент лазерного поля изменяется с периодом π и обращается в нуль при $\phi = \pm\pi/2$ для компоненты \mathcal{E}_1 и при $\phi = 0, \pi$ для компоненты \mathcal{E}_2 . Таким образом, при равномерном вращении молекулы вокруг оси \mathbf{n} (рис. 1б) воздействие полей \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 по своему характеру аналогично последовательности эффективных перекрывающихся импульсов длительностью $1/2\nu_n$, форма которых определяется зависимостями $|g_1(t)|$ и $|g_2(t)|$. Поскольку при приближении к значениям угла $\phi = 0$ и $\phi = \pi$ возбуждается двухфотонный переход $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$, компонента \mathcal{E}_1 выполняет функцию накачки, а \mathcal{E}_2 — сброса. С другой стороны, приближение к указанным значениям угла ϕ сопровождается уменьшением величины

$|g_1|$ одновременно с ростом $|g_2|$, что формально аналогично возрастанию амплитуды импульса накачки и уменьшению амплитуды импульса сброса. Последнее же является характерной особенностью процесса вынужденного адиабатического прохождения. Сходным образом обстоит дело и при удалении от значений угла $\phi = 0$ и $\phi = \pi$, только в этом случае компоненты \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 меняются ролями.

Важно отметить, что устойчивость методов вынужденного адиабатического прохождения по отношению к вариациям формы импульсов является гарантией того, что, до тех пор пока выполняются условия адиабатичности взаимодействия с полем, характер лазерно-индуцированной динамики не будет зависеть от частоты вращения молекул.

Из проведенного анализа следует, что в отсутствие электростатического поля \mathcal{E}_0 лазерное воздействие реализует селекцию молекул, выстроенных параллельно оси z . Штарковские сдвиги уровней в поле \mathcal{E}_0 делают частоты переходов зависимыми от ориентации молекулы, что приводит к нарушению симметрии динамических процессов вблизи углов $\phi = 0$ и $\phi = \pi$. Для организации селекции по ориентации необходимо частоты ω_1 и ω_2 лазерного воздействия выбрать так, чтобы для молекул, имеющих интересующую нас ориентацию ($\mathbf{m} \parallel \mathbf{e}_z$), выполнялось условие двухфотонного резонанса:

$$|-\Delta_2 + \delta E_3|_{\phi=0} = 0, \quad (6)$$

а для молекул с противоположной ориентацией происходило нарушение этого условия:

$$|-\Delta_2 + \delta E_3|_{\phi=\pi} = 2|\delta E_3^0| \neq 0.$$

Таким образом, вблизи значений $\phi=0$ структура гамильтониана аналогична (4) и выполняются условия для возникновения процессов вынужденного адиабатического прохождения. Вблизи же значений $\phi = \pi$ возникает дополнительная отстройка от двухфотонного резонанса, имеющая величину порядка $2|\delta E_3^0|$. Поэтому состояние ψ_d в окрестности $\phi = \pi$ уже не является темным, и при достаточно больших значениях $|\delta E_3^0|$ движения населенностей между состояниями $|1\rangle$ и $|3\rangle$ происходить не будет.

Таким образом, нахождение молекулы в колебательном состоянии $|3\rangle$, по крайней мере, при значениях угла β вблизи $\beta = \pi/2$, однозначно свидетельствует о ее определенной пространственной ориентации, соответствующей области значений угла ϕ вблизи $\phi = 0$, что как раз и означает реализацию селекции по ориентации.

Для более детального анализа сценария селекции нам необходимо иметь оценки для основных динамических параметров задачи. Поэтому ознакомимся подробнее с классом молекул, к которым данный сценарий может быть применен.

3. ТРЕБОВАНИЯ К ПАРАМЕТРАМ МОЛЕКУЛ, ПРИ КОТОРЫХ СЦЕНАРИЙ ЛАЗЕРНОЙ СЕЛЕКЦИИ МОЛЕКУЛ ЯВЛЯЕТСЯ ЭФФЕКТИВНЫМ

Сделанные в процессе предшествующего анализа сценария лазерной селекции молекул предположения накладывают на молекулярные параметры (такие как характерная частота вращения молекулы ν , характерное время релаксации τ) и свойства уровней, вовлекаемых в фотоиндуцированную динамику, следующие три условия.

1. Разность энергий $|\delta E_3|$ штарковских смещений колебательных уровней $|3\rangle$ и $|1\rangle$ должна зависеть от ориентации молекулы как $\cos\alpha$, а ее максимальное значение $|\delta E_3^0|$, выраженное в единицах \hbar , должно быть больше или хотя бы одного порядка с характерными вращательными частотами ν и величиной $1/\tau$.

2. Направления матричных элементов дипольных переходов $\langle 1|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$ и $\langle 3|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$ должны быть коллинеарны \mathbf{m} , а их величина не должна быть малой в том смысле, что соотношения

$$|\langle 1|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle \mathbf{E}_1|_{max} \sim |\delta E_3^0|, \quad |\langle 3|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle \mathbf{E}_2| \sim |\delta E_3^0|$$

должны достигаться при амплитудах полей, для которых при описании динамики можно пренебречь многофотонным взаимодействием с другими уровнями и величина которых существенно ниже порога ионизации.

3. Уровни $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$ достаточным образом изолированы, так что их энергии отличаются от энергий соседних электронно-колебательных уровней на величину, существенно большую энергии вращательного кванта $\hbar\nu$.

Наиболее сильные ограничения на область применимости предлагаемого сценария накладываются условием 1. Из него следует, что характерные частоты ν вращения молекул должны быть достаточно малы, а изменение $\delta\mathbf{d}$ постоянного дипольного момента молекулы при переходе $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ достаточно велико для того, чтобы величину $|\delta E_3^0|/\hbar$ можно было сделать сравнимой с ν при напряженностях электростатического поля, не разрушающих молекулу. В частности, учитывая, что изменение постоянного дипольного момента молекулы при валентном

колебательном переходе обычно не превышает 0.1 Д, и что при напряженностях электростатического поля, больших $3 \cdot 10^4$ В/см, при нормальных условиях возникает пробой, несложно показать, что селекция заведомо неосуществима при нормальных условиях применительно к простейшим двухатомным молекулам, поскольку они имеют слишком большие характерные частоты вращения ($\nu \sim 10^{11}$ Гц).

Выделим один специфический класс молекул, удовлетворяющих перечисленным условиям (рис. 1б). Они должны содержать атом водорода (или металла с малой атомной массой), связанный ковалентной сильнополярной связью с остальной частью молекулы через атом с большой электроотрицательностью (атом X на рис. 1б) таким образом, чтобы имелась возможность относительно легкого возбуждения внутреннего вращения атома водорода относительно остальной части молекулы. Математически это означает, что в основном электронном состоянии зависимость колебательной потенциальной энергии U от динамической переменной θ , описывающей внутреннее вращение, имеет неглубокий по сравнению с энергией ковалентной сильнополярной связи минимум (рис. 1а). Всем описанным выше критериям удовлетворяет, например, молекула H_2POSH , в которой связь S–H играет роль связи X–H, обсуждаемой выше.

В качестве фиксированного направления \mathbf{m} в молекулярной системе координат, которое мы будем контролировать, выберем равновесное направление $\overline{\text{XH}}_\sigma$ в основном состоянии, не зависящее от положения атома водорода, а θ определим как угол \mathbf{m} , $\overline{\text{XH}}_\sigma$, где $\overline{\text{XH}}_\sigma$ — проекция вектора $\overline{\text{XH}}$ на плоскость внутреннего вращения σ .

Особенностью собственных колебательных состояний, соответствующих потенциалу $U(\theta)$, является то, что наименьшие состояния $|v_l\rangle$, отвечающие малым значениям колебательного квантового числа v , характеризующего внутреннее вращение, локализованы в области $\theta = 0$, а состояния $|v_h\rangle$, отвечающие величинам энергий, близким к значению максимума $U(\theta)$, локализованы в области $\theta = \pi$ (рис. 1а), т. е.

$$\langle v_l | \cos \hat{\theta} | v_l \rangle \approx -\langle v_h | \cos \hat{\theta} | v_h \rangle \approx 1.$$

С другой стороны, зависящая от квантового числа v составляющая полного дипольного момента молекулы для каждого заданного v имеет вид $\mathbf{m}d_0\langle \cos \hat{\theta} \rangle$, где $d_0 = e_{eff}r_0$, e_{eff} — эффективный заряд атома водорода, r_0 — характерная длина связи H–X. Следовательно, при переходе $|v_l\rangle \rightarrow |v_h\rangle$ дипольный момент молекулы в молекулярной системе координат

изменится на величину порядка $|2d_0|$. Поэтому в случае, если характерное время перехода существенно меньше $1/\nu$, максимальный сдвиг частоты перехода $|v_l\rangle \rightarrow |v_h\rangle$ за счет влияния электростатического поля \mathcal{E}_0 равен максимальному изменению потенциальной энергии молекулы в этом поле в результате данного перехода: $|\Delta U_0|_{max} \approx 2d_0|\mathcal{E}_0|$.

При длине валентной связи Н-Х порядка 1–2 Å, предельных не разрушающих молекулу напряженностях постоянной составляющей (10–20 кВ/см), $e_{eff} \approx |e_0|$, где e_0 — заряд электрона, имеем $|\Delta U_0|_{max} \approx 1\text{--}4 \text{ см}^{-1}$, что на 1–2 порядка превышает аналогичные характерные изменения при электронном либо валентном колебательном переходе. Максимальное изменение разности энергий $\delta(\Delta U_0)_{max}$ в результате изменения ориентации молекулы составляет $2|\Delta U_0|_{max} = 4d_0|\mathcal{E}_0|$, и эта величина является сравнимой с характерными для нормальных условий частотами вращения молекул средних размеров уже при $\Delta U_0 = 1 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, уровни $|v_l\rangle$ и $|v_h\rangle$ являются перспективными кандидатами на использование в качестве уровней $|1\rangle$ и $|3\rangle$, поскольку для них выполнено условие 1.

Следует отметить, что даже при предельных величинах напряженности постоянного поля \mathcal{E}_0 ниже порога ионизации величина $|\Delta U_0|_{max}$ на два порядка меньше характерных тепловых энергий при нормальных условиях ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$). Поэтому при нормальных условиях непосредственным влиянием постоянной составляющей \mathcal{E}_0 на ориентацию молекул и на их вращение можно пренебречь.

Типичная для нормальных условий равновесная частота свободного вращения молекул средних размеров (масса порядка 100 а.е.м, характерный размер порядка 10 Å) имеет величину $10^{10}\text{--}10^{11}$ Гц, что соответствует возбуждению вращательных состояний с квантовыми числами $J \sim 10^2$. Это означает, что изменение частоты вращения при двухфотонном переходе $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ на два порядка меньше самой частоты. В предлагаемом сценарии за период вращения происходит не более двух двухфотонных переходов, поэтому, во-первых, можно пренебречь изменением скорости вращения молекулы за период вращения, а во-вторых, считать несущественным лазерно-индуцированное изменение вращательной температуры ансамбля, поскольку время заметного изменения частоты вращения отдельной молекулы на 1–2 порядка больше характерного времени столкновительной релаксации (около 10^{-10} с).

В этой связи применение классического описания вращений и фиксацию частоты вращения каждой молекулы при рассмотрении фотоиндуцирован-

ного воздействия при нормальных условиях можно считать вполне обоснованными. Однако для пригодности использованной в разд. 2 одномерной модели описания вращений требуется выполнение дополнительных условий. А именно, необходимо, чтобы ось \mathbf{n} молекулы совпадала с главной осью тензора инерции молекулы, соответствующей наименьшему главному моменту инерции I_{min} , а два других момента инерции были бы существенно больше I_{min} , чтобы проекции угловой скорости вращения на соответствующие им главные оси были меньше величин ν и $1/\tau$.

Для того чтобы векторы \mathbf{m} , $\langle 1|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$ и $\langle 3|\hat{\mathbf{d}}|2\rangle$ были коллинеарны, рабочие уровни $|2\rangle$ и $|3\rangle$ в случае симметричного относительно $\theta = 0$ потенциала $U(\theta)$ должны отвечать состояниям с четными значениями ν . Для выполнения условий 2 и 3 также необходимо, чтобы франк-кондоновские факторы переходов между рабочими уровнями были не слишком малы как по абсолютной величине, так и по сравнению с франк-кондоновскими факторами переходов на соседние уровни. Отметим, что данное требование является трудновыполнимым, поскольку необходимость достижения больших значений $|\delta E_3^0|$ означает организацию лазерного взаимодействия между уровнями со значительно различающейся структурой, и, следовательно, величины франк-кондоновских факторов для соответствующих переходов будут достаточно малы ($10^{-3}\text{--}10^{-2}$). Условие 3 может быть выполнено, если энергетический зазор между соседними колебательными состояниями составляет величину порядка нескольких десятков см^{-1} . Учитывая то обстоятельство, что типичная зависимость $U(\theta)$ является достаточно пологой, а глубина соответствующей потенциальной ямы имеет величину порядка $(1\text{--}3)\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, несложно показать, что необходимые энергетические зазоры имеются только тогда, когда внутреннее вращение реализуется атомом водорода либо атомом металла с массой меньше 10 а.е.м. Наш модельный расчет сделан для случая атома водорода.

4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНОЙ СЕЛЕКЦИИ МОЛЕКУЛ

Проанализируем, насколько предложенный сценарий селекции молекул эффективен применительно к классу молекул, описанному в предыдущем разделе. Для количественных оценок будем использовать вид зависимостей от θ колебательных потенциальных энергий U_g и U_e в основном и возбужден-

ном электронных состояниях, характерный для таких молекул (рис. 1):

$$U_e(\theta, \beta, \phi) = hc \left[\frac{3}{2} D_g - [D_e + \Delta D_e(\beta, \phi)] \cos \theta + \frac{1}{2} D_e x \cos(2\theta) \right], \quad (7)$$

$$U_g(\theta, \beta, \phi) = hc [D_g - [D_g + \Delta D_g(\beta, \phi)] \cos \theta], \quad (8)$$

где $D_e = 1000 \text{ см}^{-1}$, $D_g = 500 \text{ см}^{-1}$, а

$$\Delta D_e(\beta, \phi) = \Delta D_g(\beta, \phi) = 2 \sin \beta \cos \phi$$

описывают вызываемые электростатическим полем добавки, зависящие от ориентации молекулы. Выбранные значения $\Delta D_e(\beta, \phi)$ и $\Delta D_g(\beta, \phi)$ при длине X-H-связи $r_0 \approx 1 \text{ \AA}$ и эффективном заряде протона $e_{eff} \approx |e_0|$ соответствуют значению $|\mathcal{E}_0| = 2 \cdot 10^4 \text{ В/см}$.

Анализ структуры колебательных подуровней показал, что уровни $|g, 0\rangle$, $|e, 2\rangle$ и $|g, 10\rangle$, будучи использованными в качестве рабочих уровней $|1\rangle$, $|2\rangle$ и $|3\rangle$, наилучшим образом удовлетворяют условиям из разд. 3. Здесь и далее в обозначении электронно-колебательных уровней на первом месте указывается электронное состояние: возбужденное (e) или основное (g), а на втором — номер i колебательного подуровня v_i . Такому выбору соответствуют $\delta E_{g,0}^0 = -1.87 \text{ см}^{-1}$, $\delta E_{e,2}^0 = -1.83 \text{ см}^{-1}$, $\delta E_{g,10}^0 = 1.03 \text{ см}^{-1}$, $F_{g,0;e,2} = 0.04$, $F_{g,10;e,2} = 0.014$ и значение $|\delta E_3^0| \approx 2.9 \text{ см}^{-1}$.

Амплитуды воздействующих лазерных полей выбирались из следующих соображений. Из условий адиабатичности динамики следует, что площади каждого из эффективных импульсов накачки и сброса должны быть значительно больше π , но в то же время эффективная блокировка переброса населенностей в состоянии $|g, 10\rangle$ в области $\phi = \pi$ имеет место при $|\Omega_i| \ll |\delta E_3^0|$ ($i = 1, 2$). Поскольку в нашей ситуации значения штарковских сдвигов δE^0 и величина $h\nu_n$ (напомним, что она определяет длительность эффективных импульсов) являются соизмеримыми, жесткое удовлетворение одновременно обоих этих требований невозможно. В этой связи амплитуды импульсов были выбраны из условия $\Omega_i \lesssim |\delta E_3^0|/2$: $A_1 = 6 \cdot 10^7 \text{ В/м}$, $A_2 = 2 \cdot 10^8 \text{ В/м}$, что соответствует умеренным интенсивностям лазерного воздействия порядка 10^9 Вт/см^2 .

Значения лазерных частот ω_1 и ω_2 были подобраны, исходя из условий оптимальности величин отстроек Δ_1 и Δ_2 . Оптимальная отстройка Δ_2 определяется условием (6), в соответствии с которым

$\Delta_2 \approx \delta E_3^0 = -2.75 \text{ см}^{-1}$. При выборе Δ_1 учитывалось, что структура темного состояния (5) не зависит от параметра Δ_1 , поэтому в адиабатическом режиме его значение несущественно. При этом неадиабатический вклад, являющийся для нашей задачи паразитным, уменьшается при $\Delta_1 \gg \delta E_3^0$. Однако, с другой стороны, увеличение Δ_1 приводит к возрастанию взаимодействия с другими колебательными состояниями и, кроме того, требует для сохранения адиабатичности динамики больших интенсивностей полей. Поэтому оптимальным является выбор величины $\Delta_1 \approx -3\delta E_3^0 = 8.2 \text{ см}^{-1}$. При этом с учетом штарковских сдвигов величины отстроек лазерных частот ω_1 и ω_2 от резонанса изменяются в интервалах $8.39\text{--}8.08 \text{ см}^{-1}$ и $8.24\text{--}13.2 \text{ см}^{-1}$. Заметим, что амплитуда A_2 выбрана примерно в три раза больше, чем A_1 , поскольку максимальное значение второй отстройки примерно в 2 раза больше, чем первой, а соответствующий переходу $|g, 0\rangle \leftrightarrow |e, 2\rangle$ франк-кондоновский фактор в полтора раза меньше, чем у перехода $|e, 2\rangle \leftrightarrow |g, 10\rangle$.

Таким образом, для рассматриваемого класса молекул анализ динамики лазерной селекции, соответствующей нормальным условиям, в трехуровневом базисе и в адиабатическом приближении не может дать надежную количественную оценку степени качества селекции, поскольку взаимодействие с лазерным полем является не вполне адиабатическим, а привлечение лазерного воздействия достаточно больших интенсивностей требует учета нерезонансного взаимодействия. В этой связи мы использовали описание в расширенном электронно-колебательном базисе, включив в него помимо трех рабочих уровней по пять соседних с каждым из рабочих уровней колебательных уровней с большими энергиями и по пять уровней с меньшими энергиями. Расчет фотоиндуцированной динамики проводился с использованием изложенной выше классической одномерной модели пространственных вращений и формализма матрицы плотности при описании электронно-колебательной динамики на основе уравнения Лиувилля:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \mathcal{L}_r \hat{\rho}. \quad (9)$$

Здесь $\hat{\rho}$ — матрица плотности, \hat{H} — гамильтониан, определяемый формулой (1), в которой слагаемые в правой части задаются выражениями, аналогичными (2), но записанными в расширенном электронно-колебательном базисе. Последнее слагаемое в уравнении (9) описывает релаксацию.

Процессами релаксации, оказывающими опреде-

ляющее влияние на фотоиндуцированную динамику, являются столкновительная релаксация и внутримолекулярные межмодовые взаимодействия, которые в нашем случае также выступают в качестве релаксационных. В численных расчетах мы для простоты предполагали, что существенную роль играют только процессы продольной релаксации в основное состояние $|g, 0\rangle$ с единым для всех рассматриваемых возбужденных состояний временем релаксации τ . В этом случае

$$\mathcal{L}_\tau \hat{\rho} = \frac{1}{\tau} [(\text{Tr} \hat{\rho}) |g, 0\rangle \langle g, 0| - \hat{\rho}].$$

После стандартной процедуры перехода к представлению взаимодействия с использованием приближения вращающейся волны (Rotating Wave Approximation, RWA) из (9) несложно получить уравнение для преобразованной матрицы плотности

$$\hat{\rho}_{RWA} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{\rho} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right):$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{\rho}_{RWA} = & -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{RWA}, \hat{\rho}_{RWA}] + \\ & + \frac{1}{\tau} [(\text{Tr} \hat{\rho}_{RWA}) |g, 0\rangle \langle g, 0| - \hat{\rho}_{RWA}], \quad (10) \end{aligned}$$

по форме совпадающее с (9), но с эффективным гамильтонианом взаимодействия \hat{H}_{RWA} вместо \hat{H} . При этом \hat{H}_{RWA} зависит от времени только вследствие изменения $\phi(t)$: $\phi(t) = \nu_n t + \phi(0)$. Соответствующий (10) закон изменения $\hat{\rho}_{RWA}(t)$ можно приближенно записать в виде

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{RWA}(t + \Delta t) = & U\left(\phi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right) \times \\ & \times \hat{\rho}_{RWA}(t) U\left(\phi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right)^{-1} + \\ & + \frac{\Delta t}{\tau} [(\text{Tr} \hat{\rho}_{RWA}) |g, 0\rangle \langle g, 0| - \hat{\rho}_{RWA}(t)], \quad (11) \end{aligned}$$

где

$$U(\phi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{RWA} \Delta t\right).$$

При выводе (11) были опущены слагаемые порядка $O((\Delta t)^2)$. Расчет динамики для каждого значения β и ν_n проводился на основе формулы (11) с использованием протабулированных с шагом 1.1° либо 5° значений $U(\phi)$.

В качестве количественной характеристики качества селекции будем использовать величину направляющего косинуса $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10} = \langle \sin \beta \cos \phi \rangle_{g,10}$, где

индексы « $g, 10$ » означают, что усреднение проводится только по молекулам, находящимся в электронно-колебательном состоянии $|3\rangle = |g, 10\rangle$.

Так же как и предшествующий качественный анализ, рассмотрение начнем со случая фиксированного значения $\beta = \pi/2$ и изучим зависимость заселенности уровней $|g, 0\rangle$ и $|g, 10\rangle$ от ориентации молекулы и скорости ее вращения. Для того чтобы более наглядно выявить некоторые важные черты динамики, вначале для простоты будем пренебрегать релаксацией. Исследуем следующую ситуацию: пусть до момента времени $t = 0$ молекула свободно вращалась вокруг оси \mathbf{n} , не подвергаясь никакому внешнему воздействию, и находилась в основном состоянии $|g, 0\rangle$. Предположим, что в момент $t = 0$ включается внешнее постоянное поле и лазерное воздействие. Поведение молекулы при $t > 0$, вообще говоря, зависит как от частоты вращения ν_n , так и от $\phi(t = 0)$ и будет отражаться на том состоянии, в каком будет находиться молекула по достижении определенной ориентации, которой соответствует некоторое значение $\phi = \phi_0$. Для большей наглядности вместо зависимостей состояния молекулы от ν_n и t представляется более удобным анализировать зависимости от периода вращения T и суммарной фазы поворота Φ , набравшей с момента $t = 0$.

На рис. 2 представлены величины заселенностей $\langle g, 0 | \hat{\rho} | g, 0 \rangle$, $\langle g, 10 | \hat{\rho} | g, 10 \rangle$ и $\langle e, 2 | \hat{\rho} | e, 2 \rangle$ каждого из трех рабочих уровней как функции Φ и ϕ_0 при фиксированной величине $\nu_n = 4 \cdot 10^{10}$ Гц и фиксированном направлении вращения. Можно заметить, что большую часть времени большинство молекул проводят в основном состоянии $|g, 0\rangle$ и лишь в достаточно узкой области значений ϕ шириной порядка $\pi/2$ вблизи $\phi = 0$ почти все они переходят в возбужденное колебательное состояние $|g, 10\rangle$. Исключением являются лишь молекулы, ориентация которых в момент времени $t = 0$ соответствовала значению ϕ , близкому к 0. Их динамика также является адиабатической и соответствует изменениям одного из высокоэнергетичных одетых состояний при отсутствии релаксации. Именно эти молекулы вносят основной вклад в заселение возбужденного электронного состояния. Следует обратить внимание на то, что при указанном значении частоты вращения ν_n уже отчетливо видно влияние на динамику неадиабатических процессов взаимодействия с полем, проявляющееся в мелкомасштабной зависимости («волнистости») населенности каждого уровня от Φ . Несмотря на это, селекция по ориентации может осуществляться достаточно эффективно: $\langle \cos \phi \rangle_{g,10} = 0.17$.

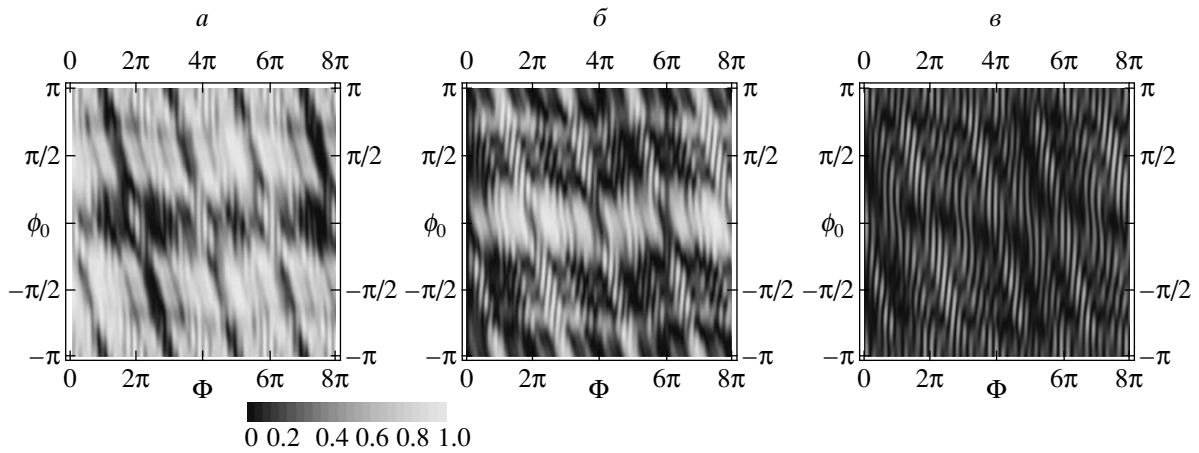


Рис. 2. Заселенности уровней $|g, 0\rangle$ (а), $|g, 10\rangle$ (б), $|e, 2\rangle$ (в) как функции Φ и ϕ_0 для $\nu_n = 4 \cdot 10^{10}$ Гц и $\beta = \pi/2$ в отсутствие процессов релаксации. На вкладке показано соответствие между численными значениями и их полутоновыми обозначениями

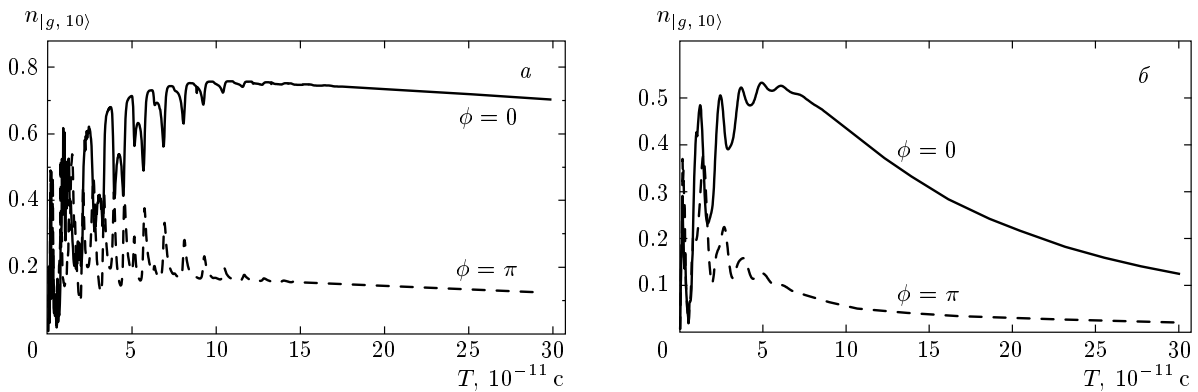


Рис. 3. Установившиеся величины заселенности уровня $|g, 10\rangle$, соответствующие мгновенным ориентациям $\phi = 0, \pi$, $\beta = \pi/2$, как функции периода вращения молекулы T для случаев медленной с $\tau = 10^{-10}$ с (а) и быстрой с $\tau = 10^{-11}$ с (б) релаксаций

Учет релаксации отразится на зависимостях, представленных на рис. 2, так что с увеличением Φ зависимости от начальной ориентации молекулы будут становиться менее резкими и исчезнут в установившемся режиме при $\Phi \gg \tau\nu$. Влияние частоты вращения и релаксационных процессов на характер динамики взаимодействия с полем можно проследить, используя рис. 3, на котором приведены результаты расчетов зависимости заселенности уровня $|g, 10\rangle$ в те промежутки времени, когда мгновенная ориентация молекулы соответствует $\phi = 0$ и $\phi = \pi$, от периода T вращения молекулы для двух значений времени релаксации: $\tau = 10^{-10}$ с (характерное время столкновительной релаксации при нормальных условиях) и $\tau = 10^{-11}$ с.

Из рис. 3 видно, что при малых величинах периода вращения неадиабатическое взаимодействие с полем является доминирующим, а динамика определяется значением эффективной частоты Раби двухфотонного перехода $|g, 0\rangle \rightarrow |g, 10\rangle$ и площадью S соответствующего эффективного импульса. Поскольку эта площадь прямо пропорциональна T , зависимости заселенности уровней при малых T носят хорошо заметный периодический характер. Тем не менее уже при значении $T \approx 3 \cdot 10^{-11}$ с влияние адиабатических процессов становится достаточным для возникновения устойчивой зависимости заселенности уровня $|g, 10\rangle$ от ориентации и, следовательно, становится возможной селекция молекул по ориентации.

Анализ показал, что с ростом T также заметно

уменьшается паразитное заселение возбужденного состояния $|e, 2\rangle$. Из сравнения графиков, представленных на рис. 3, можно сделать вывод о том, что влияние величины релаксации на эффективность селекции неоднозначно. С одной стороны, уменьшение τ в случае больших T приводит к заметному уменьшению заселенности состояния $|g, 10\rangle$, поэтому вклад релаксации деструктивен. Однако, с другой стороны, в случае быстро вращающихся молекул, которым соответствуют значения $T < 4 \cdot 10^{-11}$ с, при малых τ (рис. 3а) адиабатическая динамика селекции смазывается и подавляется осцилляциями Раби, возникающими вследствие усиления неадиабатического взаимодействия с полем при малых T . Из рис. 3б видно, что доминирующим следствием уменьшения τ является подавление неадиабатических процессов, что приводит к существенному увеличению эффективности селекции. При этом эффективная селекция может достигаться даже в том случае, когда характерная частота Раби двухфотонного перехода имеет величину порядка $\nu_n/4$ (этой области соответствует $T \approx 3 \cdot 10^{-11}$ с). Таким образом, при достаточно маленьких τ есть основание ожидать заметного эффекта лазерной селекции даже при сравнимых значениях частоты Раби и характерной частоты пространственного вращения.

Для получения количественных оценок для реалистичных с экспериментальной точки зрения условий необходимо моделирование полной трехмерной картины вращений (т.е. когда нет ограничения $\beta = \pi/2$). Эти расчеты мы проводили в предположении, что ось \mathbf{n} молекулы совпадает с главной осью тензора инерции молекулы, соответствующей наименьшему главному моменту инерции I_{min} , а оставшиеся два момента инерции существенно больше I_{min} , так что проекции угловой скорости вращения на соответствующие им главные оси существенно меньше либо ν , либо величины $1/\tau$. При таких предположениях допустимо использование одномерной модели вращений. Для того чтобы сделанное приближение не было слишком обременительным, а также чтобы учесть возможный негативный вклад процессов межмодовой релаксации, влияние которых в многоатомных молекулах обычно бывает весьма существенным, мы выбрали $\tau = 10^{-11}$ с. Все остальные величины, характеризующие молекулу и внешнее воздействие, были взяты такими же, как и в предыдущих расчетах.

Чтобы исследовать зависимость эффективности селектирующего воздействия от ориентации оси вращения \mathbf{n} и скорости вращения молекул, мы выполнили серию расчетов динамики лазерной селекции для

различных значений T и β , выступающих в расчетах в качестве фиксированных параметров, и нашли зависимости величины характеристики качества селекции $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ и величины относительной заселенности уровня $|g, 10\rangle$ от этих параметров. Значения T выбирались с шагом $2.5 \cdot 10^{-13}$ с, а значения β — с шагом $\pi/20$. При этом мы учли, что в случае $\beta \neq \pi/2$ результат лазерного воздействия зависит как от величины угловой скорости, так и от направления вращения вокруг оси \mathbf{n} . Данная асимметрия является следствием определенной (правой либо левой) циркулярной поляризации лазерного поля \mathcal{E}_2 .

Анализ зависимости качества селекции, характеризующегося величиной $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$, от T и β показал, что характер индуцированного взаимодействия качественно различен для частот вращения ν_n выше и ниже пороговой частоты $\nu_{tr} = 4 \cdot 10^{10}$ Гц, соответствующей $T = 2.5 \cdot 10^{-11}$ с. В области частот $\nu_n < \nu_{tr}$ достигаются высокие абсолютные значения $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ вплоть до 0.45 и наблюдается слабая зависимость результата воздействия от ν_n , что свидетельствует об адиабатическом характере взаимодействия с лазерным полем. При этом в области низких частот ($T > 2.5 \cdot 10^{-10}$ с) эффективность селекции и средняя по времени заселенность состояния $|g, 10\rangle$ начинают уменьшаться, что связано с возрастанием влияния релаксационных процессов при уменьшении ν_n . При $\nu_n > \nu_{tr}$ взаимодействие с полем имеет существенно неадиабатический характер: амплитуда и знак величины $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ начинают осциллирующим образом зависеть от периода вращения, т.е. от площади эффективного воздействующего импульса. Кроме того, значительной становится зависимость от направления вращения (знака ν_n), поскольку при $T \sim 1.5 \cdot 10^{-11}$ значение ν_n по абсолютной величине сравнивается с отстройками Δ_1 и Δ_2 и становится примерно вдвое меньше характерной частоты Раби двухфотонного перехода. Поэтому именно в этой области значений T средняя по времени заселенность уровня $|g, 10\rangle$ достигает максимума и молекулы с периодом вращения $T = (1-2) \cdot 10^{-11}$ с будут вносить в процесс селекции наибольший деструктивный вклад.

С использованием данных о зависимостях $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ и заселенности уровня $|g, 10\rangle$ от T и β были сделаны важные оценки этих величин, усредненных по ансамблю хаотически ориентированных свободно вращающихся молекул для наиболее интересного с точки зрения возможной экспериментальной реализации случая равновесного теплового распределения энергии по вращательным степеням

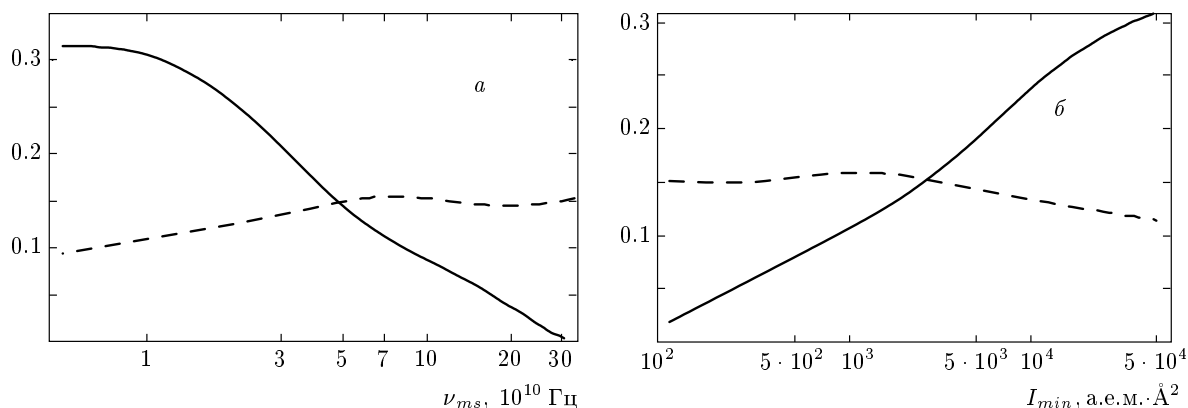


Рис. 4. Величины $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ (сплошные линии) и относительной заселенности уровня $|g, 10\rangle$ (штриховые линии), усредненные по ансамблю хаотически ориентированных свободно вращающихся молекул, как функции равновесной среднеквадратичной частоты вращения ν_{ms} (а) и момента инерции I_{min} молекулы для температуры $T_{rot} = 300$ К (б). Расчеты проведены в предположении, что главные моменты инерции молекул, отличные от I_{min} , больше 10^3 а.е.м. \AA^2

свободы¹⁾. В этом случае закон распределения молекул по модулю частоты вращения $|\nu_n|$ можно записать в виде

$$\rho_T(|\nu_n|) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\nu_{ms}} \exp\left(-\frac{\nu^2}{2\nu_{ms}^2}\right).$$

Здесь ν_{ms} — равновесная среднеквадратичная частота вращения молекул ансамбля вокруг молекулярной оси \mathbf{n} , которую можно определить по формуле

$$\nu_{ms} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kT_{rot}}{I_{min}}}, \quad (12)$$

где T_{rot} — вращательная температура, k — постоянная Больцмана.

Соответствующие зависимости представлены на рис. 4. Поскольку наибольший интерес представляет анализ эффективности предлагаемого метода лазерной селекции молекул при нормальных условиях, на рис. 4 помимо зависимости исследуемых величин от ν_{ms} , отдельно представлены их зависимости для $T_{rot} = 300$ К от момента инерции I_{min} молекулы, рассчитанные с использованием формулы (12) в предположении, что два других главных момента инерции больше 1000 а.е.м. \AA^2 . Обращают на себя внимание следующие особенности.

Большое значение 0.1 – 0.15 величины относительной заселенности уровня $|g, 10\rangle$ во всем рассматриваемом интервале значений I_{min} означает высокую эффективность предлагаемого сценария селекции молекул (поскольку в «отселектированном» состоянии

постоянно находится не менее 10% от общего числа молекул ансамбля) независимо от размеров и массы молекул.

Далее, уже для достаточно легких молекул, обладающих моментом инерции $I_{min} = 900$ а.е.м. \AA^2 , усредненная по ансамблю при нормальных условиях величина $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ может превышать 0.1 , что свидетельствует о достаточно высоком качестве селекции даже для легких быстровращающихся молекул.

Наконец, максимально возможное для рассматриваемых параметров взаимодействия значение усредненной по ансамблю величины $\langle \cos \alpha \rangle_{g,10}$ составляет приблизительно 0.3 , т.е. существенно меньше 1 . К числу главных причин, препятствующих достижению более высокого качества селекции, помимо процессов релаксации следует отнести невозможность строгого выполнения условий адиабатичности для большинства легких молекул. Следует также учитывать, что наиболее интенсивный адиабатический двухфотонный перевод молекул из основного в возбужденное состояние и обратно происходит в области перекрытия эффективных импульсов накачки и сброса. В нашем сценарии этой области соответствует значение $\alpha \approx \pi/4$ (рис. 1б), поэтому в возбужденном состоянии $|g, 10\rangle$ находятся преимущественно молекулы, ориентация оси \mathbf{m} которых лежит в достаточно широком конусе $\{0 \leq \alpha \leq \pi/4\}$. Более того, деструктивное влияние релаксационных процессов приводит к тому, что максимум величины заселенности уровня $|g, 10\rangle$ при $T \gtrsim \tau$ не соответствует оптимальной ориентации ($\alpha = 0$), а смещается в

¹⁾ Тепловым заселением возбужденных колебательных состояний пренебрегаем.

сторону области наиболее интенсивного взаимодействия с лазерным полем ($\alpha \approx \pi/4$). Поэтому невозможность достижения близкой к 1 величины качества селекции является принципиальным и неустранимым недостатком метода.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно сделать вывод, что с точки зрения решения многих стереохимических задач реализация предложенного в работе метода лазерной селекции молекул по их ориентации может оказаться одним из наиболее предпочтительных способов контроля вращательной динамики ансамбля молекул. Основным преимуществом метода по сравнению с разнообразными сценариями ориентирования молекул, традиционно используемыми для нарушения симметрии в распределении молекул по ориентациям, является высокая эффективность контроля при больших вращательных температурах вплоть до 300 К даже для достаточно легких молекул с массой порядка 100 а.е.м. и характерными размерами, приблизительно равными 5 Å. Кроме того, поскольку результат достигается без использования каких-либо процедур специальной оптимизации лазерного воздействия (вроде модуляции амплитуды и фазового согласования разночастотных компонент), еще одним преимуществом предложенного метода, по сравнению со сценариями оптимального контроля и импульсного лазерного управления, следует считать относительную простоту экспериментальной реализации. К числу достоинств метода можно отнести и то, что эффект селекции достигается при использовании лазерного воздействия умеренной интенсивности ($\sim 10^9$ Вт/см²) и не является импульсным, т.е. длится в течение всего времени воздействия лазерного и электростатического полей.

Основным требованием к молекуле является наличие в ее структуре изолированной связи между химическим элементом с высокой электроотрицательностью и атомом водорода (или легкого металла), допускающей возможность лазерного возбуждения внутреннего вращения последнего. Поскольку подобная связь часто встречается как в органических, так и в неорганических молекулах, класс молекул, к которым применим предложенный метод селекции, достаточно широк.

Перспективным представляется изучение возможности комбинирования предложенного метода селекции с методом ориентирования при помощи когерентного многокомпонентного лазерного

воздействия, предложенным в работе [30]. Есть основания предполагать, что это позволит избежать использования электростатического воздействия и даст возможность конструировать работоспособные при высоких вращательных температурах сценарии контроля ориентации практически любой асимметричной молекулы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-17554).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Friedrich, H.-G. Rubahn, and N. Sathyamurthy, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2487 (1992).
2. A. Saenz, *Phys. Rev. A* **66**, 063407 (2002).
3. L. Gonzàlez, K. Hoki, D. Kröner et al., *J. Chem. Phys.* **113**, 11134 (2000).
4. A. S. Leal, D. Kröner, and L. Gonzàlez, *Europ. Phys. J. D* **14**, 185 (2001).
5. K. Hoki, Y. Ohtsuki, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **114**, 1575 (2001).
6. M. Shapiro, E. Frishman, and P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1669 (2000).
7. L. Gonzàlez, D. Kröner, and I. R. Sola, *J. Chem. Phys.* **115**, 2519 (2001).
8. K. Hoki, L. Gonzàlez, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **116**, 2433 (2002).
9. Y. Ohta, K. Hoki, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **116**, 7509 (2002).
10. K. Hoki, L. Gonzàlez, and Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **116**, 8799 (2002).
11. R. Velotta, N. Hay, M. B. Mason, M. Castillejo, and J. P. Marangos, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 183901 (2001).
12. E. A. Shapiro, I. Khavkine, M. Spanner, and M. Ivanov, *Phys. Rev. A* **67**, 013406 (2003).
13. H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003).
14. J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1299 (1992).
15. R. Gonzalez-Ferez and P. Schmelcher, *Phys. Rev. A* **69**, 023402 (2004).
16. P. A. Block, E. J. Bohac, and R. E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1303 (1992).

17. B. Friedrich and D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995).
18. Ch. Ellert and P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **59**, 3170 (1999).
19. J. J. Larsen, K. Hald, N. Bjerre, H. Stapelfeldt, and T. Seideman, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2470 (2000).
20. J. G. Underwood, B. J. Sussman, and A. Stolow, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 143002 (2005).
21. G. Kumar, P. Gross, C. Safvan, F. Rajgara, and D. Mathur, *J. Phys. B* **29**, L95 (1996).
22. H. Sakai, S. Minemoto, H. Nanjo, H. Tanji, and T. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 083001 (2003).
23. H. Tanji, S. Minemoto, and H. Sakai, *Phys. Rev. A* **72**, 063401 (2005).
24. L. Cai, J. Marango, and B. Friedrich, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 775 (2001).
25. D. Sugny, A. Keller, O. Atabek et al., *Phys. Rev. A* **69**, 043407 (2004).
26. D. Sugny, A. Keller, O. Atabek et al., E-print archives, quant-ph/0310099.
27. D. Sugny, A. Keller, O. Atabek et al., E-print archives, quant-ph/0510008.
28. D. Sugny, A. Keller, O. Atabek et al., E-print archives, quant-ph/0510114.
29. K. Hoki and Y. Fujimura, *Chem. Phys.* **267**, 187 (2001).
30. S. Guerin, L. P. Yatsenko, H. R. Jauslin, O. Faucher, and B. Lavorel, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 233601 (2002).
31. K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003 (1998).