

分子振动态及其跃迁的激光相干控制*

周本汉 王 谨 张登玉 赵宏太 胡正发 詹明生**

(中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071

中国科学院安徽光机所激光光谱学开放实验室 合肥 230031)

提要 讨论了激光合成相干叠加态的原理及其性质, 针对 XY_2 型分子, 证明了合成局域模振动的可行性, 然后给出相干叠加态的跃迁几率特征, 发现它仍表现出相干的特性, 对之进行分析研究表明, 分子的振动态具有可控性, 态跃迁几率具有可控性。

关键词 相干叠加态, 局域模振动, 量子跃迁

1 引 言

近年来, 激光控制分子的态振动日益受到人们的重视, 但是由于分子能级结构的复杂性, 目前鲜见结果。控制分子的振动最终就是要控制化学反应, 即选键反应^[1], 又称“分子手术”, 即对分子中特定的化学键进行手术式加工, 以便制造出自然界中没有的分子。选键反应一旦成功, 将有着极其诱人的应用前景, 如应用于制药学等。但是, 由于分子中键的不独立性, 使得有选择的能量施加很快被转移或再分配到其它键上去了, 这给选键化学带来了困难。朱清时等经过理论研究指出, 分子在高振动态上普遍存在着这样一种振动——它的振动相对独立, 不受其它态的影响, 称之为局域模振动^[2]。分子作局域模振动时, Coriolis 相互作用和 Fermi 共振会被淬灭或减弱, 这将使分子内振动能量弛豫过程(IVR)被部分地抑制, 这给选键反应带来了新的希望。但是, 局域模振动是分子内部属性, 分子在何种情况下存在局域模振动依赖于分子的非谐性系数和键键耦合常数, 不能人为地加以控制。詹明生等人研究发现, 用两相干激光场作用于原子分子体系, 通过控制和改变光场的振幅和相位, 可合成分子的局域模振动态^[3,4]。

本文首先从三能级模型和两相干光场相互作用出发, 给出激光合成相干叠加态的一般原理, 并以 XY_2 型分子为例, 证明在一定的外场条件下, 该叠加态可以转化为分子的局域模振动态。然后给出激光相干合成的叠加态的跃迁几率特征和局域模态跃迁的几率特征, 并分析说明激光控制分子振动和跃迁的可行性。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1997-04-26; 收到修改稿日期: 1997-08-04

2 理 论

2.1 相干叠加态的激光合成: 态的可控性

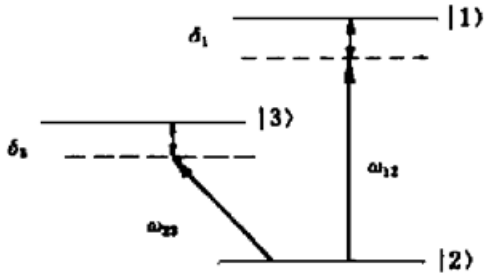


图 1 两模激光场与三能级分子的相互作用

Fig. 1 Diagram of the interaction of two lasers with a three-level system

如图 1, 考察相干激光场

$$E = E_{12} \cos(\omega_{12}t) + E_{23} \cos(\omega_{23}t + \varphi) \quad (1)$$

与三能级分子的相互作用, 体系的哈密顿算符可写成为^[5,6]

$$H = 2\Omega_{12}|1\rangle\langle 2| \cos(\omega_{12}t) + 2\Omega_{23}|2\rangle\langle 3| \cos(\omega_{23}t + \varphi) + h.c. + \sum_{i=1}^3 \omega_i |i\rangle\langle i| \quad (2)$$

其中 Ω_j 为 $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$ 跃迁的 Rabi 频率, φ 为双色光场的相位差。在上面的 H 表达式中已假定 $\hbar = 1$ 。取 $|2\rangle$ 为能量基点, 即 $\omega_2 = 0$, 作酉变换

$$T = \exp(i\omega_{12}t|1\rangle\langle 1|) \exp(i\omega_{23}t|3\rangle\langle 3|) \quad (3)$$

再对 H 作旋波近似, 则 H 变为

$$H = THT^{-1} + iTT^{-1} = \Omega_{12}|1\rangle\langle 2| + \Omega_{23} \exp(i\varphi)|2\rangle\langle 3| + h.c. + \delta_1|1\rangle\langle 1| + \delta_3|3\rangle\langle 3| \quad (4)$$

其中 $\delta_1 = \omega_1 - \omega_{12}$, $\delta_3 = \omega_3 - \omega_{23}$ 为失谐量。在下面的讨论中仅考虑 Raman 共振情形 $\delta_1 = \delta_3 = \delta$ 。

作基矢变换, 设有变换矩阵 X 满足

$$X = \begin{pmatrix} \sin\theta & 0 & \exp(-i\varphi)\cos\theta \\ \cos\theta & 0 & -\exp(-i\varphi)\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

则 $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$ 态分别变为

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \sin\theta|1\rangle + \exp(-i\varphi)\cos\theta|3\rangle \\ |-\rangle &= \cos\theta|1\rangle - \exp(-i\varphi)\sin\theta|3\rangle \\ |2\rangle &= |2\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

相应的 H 变为

$$H' = \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2} |+\rangle\langle 2| + h.c. + \delta(|+\rangle\langle +| + |-\rangle\langle -|) \quad (6)$$

其中 $\tan\theta = \Omega_{12}/\Omega_{23}$ 。

新的哈密顿算符 H' 中, 态 $|-\rangle$ 不再和 $|2\rangle, |+\rangle$ 发生耦合, $|-\rangle$ 是 H' 的一个能量为 δ 的本征态(这是站在新的旋转坐标系下得出的, 实际上在原来的坐标系中, 它是一个由 $|1\rangle, |3\rangle$ 组成的叠加态)。 $|-\rangle$ 是一个解耦态, 它不再和 $|2\rangle, |+\rangle$ 发生耦合。在这种变换下, 三能级体系可转变为由 $|2\rangle, |+\rangle$ 构成的两能级体系。换句话说, 如果用上述光场将粒子制备到 $|-\rangle$ 态, 在无其它外在条件下, 粒子将是稳定的, 不受原光场影响, 这实际上实现了相干粒子数囚禁(coherent population trapping)。

同样可以给出相对于哈密顿(6)式的另外两个本征能量和本征缀饰态(dressed state), 它们可由解如下久期方程

$$|H' - EI| = 0 \quad (7)$$

得出。其中 I 为单位矩阵, H' 可写为下面的矩阵形式

$$H' = \begin{vmatrix} \delta & 0 & \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2} \\ 0 & \delta & 0 \\ \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2} & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

(7) 式最后可写为

$$\begin{vmatrix} \delta - E & 0 & \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2} \\ 0 & \delta - E & 0 \\ \sqrt{\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2} & 0 & -E \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

其解为

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2} [\delta + \sqrt{\delta^2 + 4(\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2)}], \\ E_2 &= \delta, \\ E_3 &= \frac{1}{2} [\delta - \sqrt{\delta^2 + 4(\Omega_{12}^2 + \Omega_{23}^2)}] \end{aligned} \quad (9)$$

相应的本征态可表示为

$$\begin{aligned} |a\rangle &= c_1 |+\rangle + c_1 |2\rangle \\ |-\rangle &= |-\rangle \\ |b\rangle &= c_2 |+\rangle + c_2 |2\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

分析(9)式可发现, 在激光场作用下, 这些态的能级间隔受光场的振幅和失谐所调制, 但不依赖于光场相位, 这是显然的, 位相不改变态的能量分布, 如图 2 所示。因此我们得出结论: 外加光场能够控制分子的振动, 分子不再是独立地按其内部规律运动了。

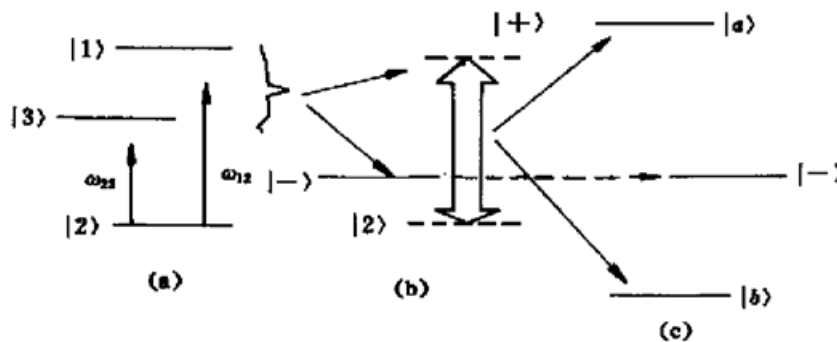


图 2 通过两模激光与三能级分子的相互作用 (a) 裸态 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$ 形成相干叠加态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ (b), $|+\rangle$ 与 $|2\rangle$ 进而混合形成 H' 的本征态 $|a\rangle, |b\rangle$ (c)

Fig. 2 By interaction with two-color lasers, the bare three-level molecule (a) forms coherent superposition states in (b), where $|1\rangle$ and $|3\rangle$ are combined to form $|+\rangle$ and $|-\rangle$, and $|-\rangle$ is the eigenstate of Hamiltonian H' . The $|+\rangle$ and $|2\rangle$ are further mixed to form the eigenstates $|a\rangle, |b\rangle$ of H' in (c)

有趣的是, 理论研究表明^[3]: 如果 $|1\rangle, |3\rangle$ 对应于分子的简正振动态, 那么在适当地改变外场参数的条件下(如相位、振幅), $|-\rangle$ 将变为某一局域模本征态。对 XY_2 型分子, 局域模振动态 $|10\rangle, |01\rangle$ 可用简正模中的对称拉伸 ν_1 和反对称拉伸 ν_3 的基频激发态 $|10\rangle, |01\rangle$ 来展开

$$|10\rangle = [|10\rangle + |01\rangle] / \sqrt{2} \quad |01\rangle = [|10\rangle - |01\rangle] / \sqrt{2} \quad (11)$$

在(6)式中如果 $|1\rangle$ 对应于 $|10\rangle$, $|2\rangle$ 对应于 $|00\rangle$, $|3\rangle$ 对应于 $|01\rangle$,则当改变光场振幅和位相使 $\Omega_{12} = \Omega_{23}$, $\varphi = 2k\pi$ 时, $|-\rangle$ 即为局域模态 $|01\rangle$,反之如 $\varphi = (2k+1)\pi$ 时, $|-\rangle$ 即为局域模态 $|10\rangle$ 。对一般情形的继续研究发现,较高的简正振动激发态也可用激光场相干合成为高振动的局域模态^[4]。

2.2 相干叠加态的量子跃迁: 跃迁的可控性

前面已经提及,态 $|-\rangle$ 本质上是一相干叠加态,它将随时间而演化为

$$|\Phi(t)\rangle = T^{-1}\exp(-i\delta t)|-\rangle = \exp(-i\bar{\omega}_1 t)\cos\theta|1\rangle - \exp[-i(\bar{\omega}_3 t + \varphi)]\sin\theta|3\rangle \quad (12)$$

对应的局域模态 $|01\rangle$ 演化为

$$|\Phi_{\text{局}}\rangle = (\exp(-i\bar{\omega}_1 t)|1\rangle - \exp(-i\bar{\omega}_3 t)|3\rangle)/\sqrt{2} \quad (13)$$

由于态是一相干叠加态,本质上不再是一随时间变化作振荡的本征态,又由于它含有本征态 $|1\rangle$, $|3\rangle$ 的信息,故其向其它态的跃迁必表现出不同的特征。

考虑一个新的态 $|\psi\rangle = \exp(-i\bar{\omega}_4 t)|4\rangle$,并且彼此满足电偶极跃迁选择定则。可以证明,一相干叠加态向一本征态跃迁几率满足

$$W = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \Phi(t') V |\psi\rangle dt' \right|^2 \quad (14)$$

这里 V 是作用于两态间的光场和分子的相互作用势

$$V = -\mu E_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

则

$$W = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t \Phi(t') |\mu|\psi\rangle \{ \exp[i(\omega t' + \varphi)] + c.c. \} dt' \right|^2 \quad (15)$$

我们考虑这样一种情况,假设光场 E_0 和前两光场有一时间延迟,延迟时间为 τ 。并应用旋转波近似化简(15)可得

$$W = \frac{E_0^2}{4\hbar^2} (\mu_{14}^2 \cos^2\theta \cdot |A|^2 - \mu_{14}\mu_{34} \cos\theta \sin\theta A B^* \exp(i\Theta) - \mu_{14}\mu_{34} \cos\theta \sin\theta B A^* \exp(-i\Theta) + \mu_{34}^2 \sin^2\theta \cdot |B|^2) \quad (16)$$

其中

$$A = \int_0^t \exp[i(\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_4 + \omega)t'] dt'$$

$$B = \int_0^t \exp[i(\bar{\omega}_3 - \bar{\omega}_4 + \omega)t'] dt'$$

$$\Theta = \bar{\omega}_1\tau - \bar{\omega}_3\tau - \varphi$$

(16)式的几率公式表现出依赖于前两束诱导激光的相位差和后一激光与前两束诱导激光的时间延迟的特性。改变了它们就相当于改变了跃迁几率。

3 分析与讨论

从(16)式可以发现,跃迁几率必有两个极大值,它们在

$$\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_4 + \omega = 0 \quad \text{或} \quad \bar{\omega}_3 - \bar{\omega}_4 + \omega = 0 \quad (17)$$

处。这是相干叠加态不同于本征态跃迁的特征。但这也是可以理解的,因为态 $|-\rangle$ 是由态 $|1\rangle$, $|3\rangle$ 叠加而成的,必然会表现出它们的信息。但进一步分析(16)还可发现,在光场频率不满足(17)式时,跃迁几率还表现有一个有趣的性质,这是相干叠加态的另一个显著特征。

在(16)式中,假设激光场既不和 $|1\rangle$ 也不和 $|3\rangle$ 共振,我们令 $A = B^*$,即

$$\omega_0 = \frac{(\bar{\omega}_4 - \bar{\omega}_1) + (\bar{\omega}_4 - \bar{\omega}_3)}{2} \quad (18)$$

它表明激光场相当于从 $|1\rangle$ 和 $|3\rangle$ 能级中间激发。此时(16)式变为

$$W = \frac{E_0^2 |A|^2}{4\hbar^2} (\mu_{14}^2 \cos^2 \theta - 2 \cos \Theta \cos \theta \sin \theta \mu_{14} \mu_{34} + \mu_{34}^2 \sin^2 \theta) \quad (19)$$

(19) 式具有清楚的物理意义, 我们知道, $\Theta = (\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_3) \tau - \varphi$ 表示由延迟时间和光场引起的相位差。跃迁几率受延迟时间和诱导光场的相位差控制, 可以通过控制延迟时间或通过调节诱导激光场的相位差来控制跃迁几率。如当 $\Theta = 2k\pi$ 时, W 有最大值

$$W = \frac{E_0^2 |A|^2}{4\hbar^2} (\mu_{14} \cos \theta + \sin \theta \mu_{34})^2 \quad (20a)$$

当 $\Theta = (2k + 1)\pi$ 时, W 有最小值

$$W = \frac{E_0^2 |A|^2}{4\hbar^2} (\mu_{14} \cos \theta - \sin \theta \mu_{34})^2 \quad (20b)$$

如果再通过调节诱导光场的振幅, 使

$$\text{tg} \theta = \mu_{14} / \mu_{34}$$

则

$$W = 0 \quad (21)$$

(21) 式展示了极深刻的物理意义: 体系允许的跃迁可通过外场参数的改变来控制, 甚至能够被禁阻。我们看到, 能够用光场禁阻的跃迁, 其频率既不是和相干叠加态中 $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ 共振也不和 $|3\rangle \rightarrow |4\rangle$ 共振。从相干叠加态到某一本征态的跃迁, 可以用不同于叠加态本身的本征态分量共振激发, 而这种激发表现出一种依赖于诱导激光相位差和诱导激光与激发激光的时间延迟特性。控制了外场就能够控制分子的振动及跃迁。

再考虑局域模态向本征态 $|4\rangle$ 的跃迁几率, 则在(19)式中,

$$W_{\text{局}} = \frac{E_0^2 |A|^2}{8\hbar^2} (\mu_{14}^2 \pm 2 \cos \Theta' \mu_{14} \mu_{34} + \mu_{34}^2) \quad (22)$$

这里, $\Theta' = (\bar{\omega}_1 - \bar{\omega}_3) \tau$, + 号对应于局域模态 $|10\rangle$, - 号对应于局域模态 $|01\rangle$ 。

对局域模态 $|01\rangle$, 如果改变延迟时间使 $\Theta' = (2k + 1)\pi$, $W_{\text{局}}$ 有极大值, 反之, $\Theta' = 2k\pi$ 时, $W_{\text{局}}$ 有极小值。对局域模态 $|10\rangle$ 则刚好相反。

一个可能的应用是, 如果上态 $|4\rangle$ 是一离解态或电离态, 则在外加光场 E 的作用下, 分子将会离解或电离, 可以通过调节诱导光场的相位来制备局域模态, 再通过改变离解或电离光场与诱导光场的延迟时间 τ 来控制离解或电离几率。例如对于 HOD 分子光解^[7] 实验, 如图 3, 将 $|100\rangle$, $|001\rangle$ 两简正振动态用两相干激光场合成为局域模态 $|01\rangle$ 或 $|10\rangle$, 一段时间后再加一离解光场 E_3 使之离解, 则可通过调节相干激光场的相位差(使 $\varphi = 2k\pi$, 合成 $|01\rangle$ 态, 使 $\varphi = (2k + 1)\pi$, 合成 $|10\rangle$ 态) 来控制局域模态的形式, 通

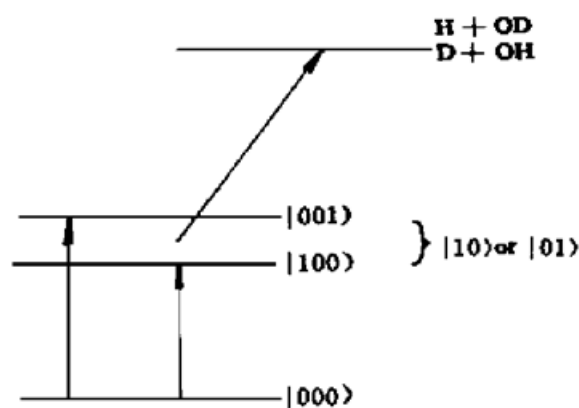


图 3 光离解 HOD 的实验示意图

Fig. 3 A suggested experiment to measure the coherent control of the photodissociation of HOD

过调节延迟时间控制两通道的产物几率,那么,我们将会观察到两离解通道 $H+OD$, $D+OH$ 分支比受外场所改变。

参 考 文 献

- 1 F. F. Crim. State and bond-selected unimolecular reactions. *Science*, 1990, **249**(4975) : 1387
- 2 Zhu Qingshi. Local mode vibrations of molecules in highly excited vibrational states. *Chinese Journal of Chemical Physics* (化学物理学报), 1993, **6**(5) : 441~ 448 (in Chinese)
- 3 Zhan Mingsheng, Huang Qing, Zhou Shikang *et al.*. Localized molecular vibration synthesized by lasers. *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1995, **40**(3) : 237~ 239 (in Chinese)
- 4 Qing Huang, Ming-Sheng Zhan, Shi-Kang Zhou *et al.*. Local molecular vibration induced by lasers. *Phys. Lett. A*, 1995, **205**(1) : 3~ 8
- 5 B. W. Shore. The theory of coherent atomic excitation. New York : John Wiley & Sons Inc, chapter 13, 1990
- 6 S. J. Buckle, S. M. Barnett, P. L. Knight *et al.*. Atomic interferometers: Phase-dependence in multilevel atomic transitions. *Optica Acta*, 1986, **33**(9) : 1129
- 7 R. L. Vander Wal, J. L. Scott, F. F. Crim *et al.*. Selectively breaking the O-H bond in HOD. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(1) : 803

Laser Coherent Control of Molecular Vibration States and Transitions

Zhou Benhan Wang Jin Zhang Dengyu

Zhao Hongtai Hu Zhengfa Zhan Mingsheng

(*State Laboratory of Magnetic Resonance, Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071; Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

Abstract The idea of coherently synthesizing special superposition states with lasers is presented. Aiming directly at XY_2 type molecules, we identified that it is possible to synthesize local mode vibrations using lasers. We calculated the transition probability between the superposition states and a bared state, and found that this probability is coherent and also controllable by using external laser fields.

Key words coherent superposition state, local mode vibration, quantum transition