

MOLEKULY ODĚNÉ ELEKTROMAGNETICKÝMI POLI

Věnováno Rudolfu Zahradníkovi k jeho letošnímu kulatému životnímu jubileu.

BŘETISLAV FRIEDRICH

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin
brich@fhi-berlin.mpg.de
http://www.fhi-berlin.mpg.de/mp/friedrich/

Došlo 9.7.18, přijato 30.8.18.

Klíčová slova: Starkův jev; orientace a vyrovnání; časově závislá Schrödingerova rovnice; unipolární elektromagnetické pulsy

Elektromagnetická pole propůjčují molekulám široké spektrum jedinečných vlastností. Ať je to orientace molekulové osy¹ či prostorové kvantování momentu hybnosti² nebo polem laditelné vnitřní (rotační)³ či vnější pohybové (translační)⁴ stavy, molekuly oděné elektromagnetickými poli se chovají docela jinak než v nepřítomnosti pole.

Elektromagnetické pole působí na elektrické a magnetické momenty molekuly⁵. Zatímco elektrické momenty jsou důsledkem nerovnoměrného prostorového rozdělení elektronů v molekule, magnetické momenty mají svůj původ především v momentech hybnosti elektronů. V dalším se soustředíme na interakce elektromagnetických polí s elektrickými momenty.

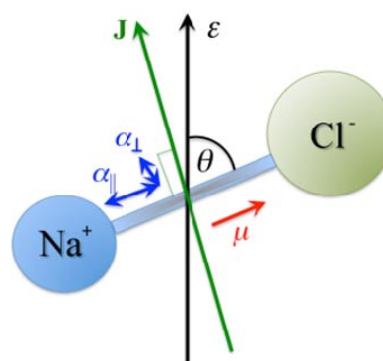
Nerovnoměrná prostorová rozdělení elektronů jsou podmíněna určitými molekulovými symetriemi, zatímco jiné symetrie je znemožňují⁶. Např. nerovnoměrné (anisotropické) rozdělení elektronů v lineární molekule sestávající ze dvou různých atomů – jako je NaCl – vede k tomu, že molekula vykazuje permanentní elektrický dipólový moment: chlor (Cl) má větší elektronovou afinitu (přitažlivost po elektrony) než sodík (Na), takže výsledné rozdělení elektronů v molekule NaCl má větší koncentraci elektronů v blízkosti atomu chloru než atomu sodíku. To činí molekulu NaCl polární. Její permanentní elektrický dipólový moment μ je přitom pevně spojen s molekulovou osou procházející jádry atomů sodíku a chloru, viz obr. 1. Molekulová osa NaCl rotuje v rovině kolmé k rotačnímu momentu hybnosti J . Vnější elektrické pole pak může molekulovou osu prostřednictvím dipólového momentu uchopit a tak ovlivnit molekulovou rotaci. Potenciální energie interakce dipólového momentu μ s elektrickým polem ε je úměrná kosínu úhlu θ , $\cos \theta$, mezi dipólem (molekulovou osou) a elektrickým polem⁷, viz obr. 1.

Nicméně i nepolární molekulu (benzen je dobrý příklad) lze ovlivnit elektrickým polem: vnější elektrické pole totiž v molekule indukuje elektrický dipólový moment – nezávisle na tom, zda je molekula polární či nepolární –

a na tento indukovaný moment pak také působí⁸. Indukovaný dipólový moment závisí na polarizabilitě, která je mírou toho, jak pevně jsou elektrony v molekule vázány. V případě molekul, jejichž polarizabilita je nerovnoměrná (anisotropická) jako je tomu např. u benzenu – který je polarizovatelný více v rovině aromatického kruhu (α_{\parallel}) než kolmo k ní (α_{\perp}) – je indukovaný dipól opět vázaný na osy molekuly a může být použit k manipulaci molekulové rotace. V případě indukovaného dipólu je ale potenciální energie interakce úměrná čtverci kosínu úhlu θ mezi molekulovou osou a elektrickým polem, $\cos^2 \theta$.

Aby byl indukovaný dipól srovnatelně velký s typickým permanentním dipólovým momentem (řádu jednoho Debye), je třeba použít silná elektrická pole (řádu desetitisíc kV/cm). Taková pole provázejí intenzivní elektromagnetické vlny generované laserem (o intenzitě řádu miliard kW/cm²)⁸. Pro srovnání, elektrostatická pole jsou mnohem slabší – jejich maximální síla dosahuje pouhých stovek kV/cm (cit.⁹). Poznamenejme, že elektrická pole nutná pro manipulaci molekulové rotace jsou ještě zhruba tisíckrát slabší než pole uvnitř molekul, která se podílejí na molekulových vazbách.

V nepřítomnosti pole molekuly volně rotují a jejich osy přitom “ukazují” všemi možnými směry. Manipulace molekulové rotace vnějšími poli vybírá ze všech možných směrů určitý žádoucí směr. Molekulová osa je pak buď *orientována* v určitém směru nebo *vyrovnána* podél určitého směru. V prvním případě se molekulová osa chová jako *jednostranná* šipka, v druhém případě jako šipka *oboustranná*¹⁰.



Obr. 1. Molekula NaCl jako prototyp polární lineární molekuly s elektrickým dipólovým momentem μ a anisotropickou polarizabilitou se složkami α_{\parallel} a α_{\perp} . Rovněž vyznačen je vektor rotačního momentu hybnosti J (kolmý k molekulové ose procházející jádry atomů sodíku a chloru) a vektor vnějšího elektrického pole ε . Molekulová osa a vektor elektrického pole svírají úhel θ . Viz text.

Schopnost manipulovat molekulovou rotací má široké uplatnění v řadě výzkumných oblastí – od reakční dynamiky (srážky orientovaných molekul)^{11,12}, přes zobrazování molekulových orbitalů¹³, fokusaci a záchyt molekul^{14,15}, až po kvantové počítače a simulátory^{16,17}. V každé z těchto aplikací je třeba kontrolovat molekulové pohyby (translační, elektronické, vibrační, a rotační) – ať už za účelem studia molekul a jejich interakcí nebo kvůli využití jejich kvantových vlastností.

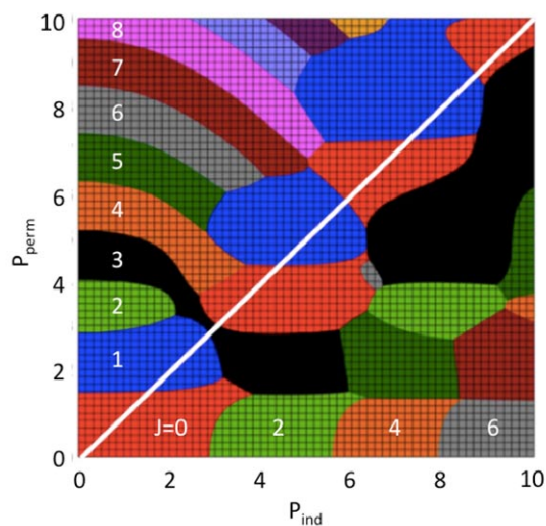
Náš přístup k orientaci molekul, zavedený v roce 1999 (cit.¹⁸), je založen na kombinaci elektrostatického pole působícího na permanentní dipól s optickým polem působícím na indukovaný dipól (vytvořený tím samým optickým polem), tedy kombinaci interakcí úměrných $\cos \theta$ a $\cos^2 \theta$. Orientace nastává pro každou polární molekulu, neboť kromě permanentního dipólu je jen třeba, aby molekula ještě měla anizotropickou polarizabilitu. Tu má ale ve vlnku každá polární molekula. Metoda orientace molekul založená na kombinované interakci ($\cos \theta + \cos^2 \theta$) je tedy obecná, aplikovatelná na každou polární molekulu. Silný orientační efekt nastává v důsledku úzkého vymezení úhlové oscilace molekulové osy optickým polem působícím na indukovaný dipól (oboustranná šipka, interakce úměrná $\cos^2 \theta$) a její následné konverze na jednostrannou šipku elektrickým polem působícím na permanentní dipól (interakce úměrná $\cos \theta$). Řečeno kvantově mechanicky, potenciál interakce elektrického pole s indukovaným dipólem vykazuje dvě ekvivalentní minima oddělená bariérou, takže všechny stavy vázané tímto potenciálem jsou rozštěpeny tunelováním skrze tuto bariéru na dublety. Ty sestávají ze stavů s opačnou paritou. Potenciál interakce elektrického pole s permanentním dipólem pak tyto stavy spáruje, a to tím účinněji o co bylo menší jejich rozštěpení tunelovým jevem. Odtud vyplývá, že nejvíce orientovány jsou nejnižší stavy¹⁹. Spárované (interagující) stavy mají neurčitou paritu a jsou silně orientovány.

Doba, po kterou vnější pole působí na rotující molekulu, má klíčový vliv na výsledek interakce: jestliže je pole vypnuto či zapnuto pomalu vzhledem k rotační periodě molekuly τ_r , molekula pokračuje v rotaci jako kdyby k žádné interakci s vnějším polem nedošlo, a to nezávisle na tom, jak silný efekt pole na molekulu mělo během doby τ , kdy bylo zapnuto²⁰. To je případ tzv. adiabatické interakce, charakterizované nerovností $\tau > \tau_r$. Oproti tomu když je pole zapnuto a vypnuto “náhle”, tj. v době mnohem kratší než je rotační perioda, $\tau \ll \tau_r$, budou se efekty pole (jako je orientace/vyrovnání molekulové osy) opakovat po odeznění pole do nekonečna, přičemž k opakovanému nastolení (rekurenci) orientace/vyrovnání osy bude docházet v časových intervalech, které jsou násobkem (či frakcí) rotační periody molekuly^{21,22}. Poznamenejme, že když se molekula srazí, řekněme, se stěnou vakuové komory, rekurence efektů pole ustanou, neboť další osud molekuly bude dominován jinými efekty. To znamená, že v případě náhlé (neadiabatické) interakce přetrvává orientace/vyrovnání molekulové osy i v nepřítomnosti pole – byť i jen během

krátkých časových úseků (mnohem kratších než rotační perioda).

Současné polovodičové technologie umožňují generovat elektromagnetické pulsy, jež sestávají z jediného oscilačního cyklu elektromagnetické vlny. Kromě toho může být rozdělení elektrického pole vlny nerovnoměrné, s větší amplitudou řekněme v kladném směru než ve směru záporném²³. Takový “unipolární” puls je dobrodíním pro manipulaci molekulové rotace: (a) jednak jeho krátké trvání (obvykle méně než jedna pikosekunda, přičemž typické rotační periody malých molekul jsou řádu nanosekund) zajišťuje náhlou interakci, jež vede k opakující se orientaci/vyrovnání molekulové osy i v nepřítomnosti pole; (b) puls interaguje současně s permanentním a indukovaným dipólovým momentem, což znamená, že je automaticky zajištěna kombinovaná interakce, jež vede k nejsilnější orientaci a tedy obzvláště efektivní manipulaci molekulové rotace.

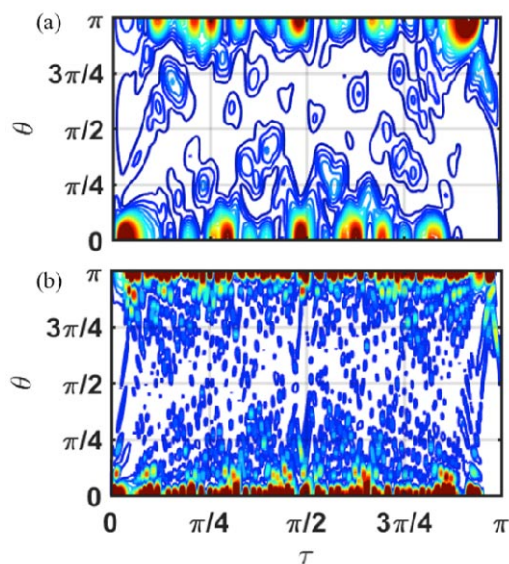
Obr. 2 ukazuje “populační kvilt”²⁴ rotačních stavů (J) polární a polarizovatelné molekuly excitované pulsy energie dodanými elektrickým polem, jehož závislost na čase je dána delta funkcí (náhlá interakce). Pulsy energie jsou vyjádřeny bezrozměrnými parametry P_{perm} a P_{ind} , které měří potenciální energii permanentního či indukovaného dipólu prostřednictvím rotační konstanty molekuly a čas prostřednictvím její rotační periody²⁵. Na začátku je molekula v základním rotačním stavu ($J=0$). Orientace/vyrovnání osy molekuly nastává v důsledku superpozice rotačních stavů, které jsou populovány příslušným pulsem energie.



Obr. 2. Populace rotačních stavů J vzbuzených delta pulsem jako funkce bezrozměrných parametrů P_{perm} a P_{ind} charakterizujících energii interakce tohoto pulsu s permanentním a indukovaným dipólmomentem lineární polární polarizovatelné molekuly (populační kvilt). Viz text.

Efekty permanentního dipólu jsou patrné v blízkosti osy P_{perm} : s rostoucí energií pulsu kvantové číslo nejvíce populované hladiny roste v pořadí $J=0, 1, 2, 3, \dots$, což je v souladu s výběrovým pravidlem $\Delta J=\pm 1$. Na druhou stranu efekty indukovaného dipólu, patrné v blízkosti osy P_{ind} , vedou k posloupnosti $J=0, 2, 4, \dots$, stavů s nejvyšší populací – v souladu s výběrovým pravidlem $\Delta J=\pm 2$. Nečekaný je efekt kombinované interakce, viz diagonála na obr. 2, kde $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}$: nejpobudovanější jsou stavy s $J=0$ a $J=1$, které alternují s rostoucí energií pulsu. Takové chování nejen ukazuje, že efekty kombinovaných polí jsou *sui generis*, ale zároveň nabízí cestu k experimentálnímu ověření teorie kombinovaných interakcí.

Shora uvedené výsledky byly získány řešením příslušné časově závislé Schrödingerovy rovnice. Pro náhlé interakce, kdy je časová závislost elektrického pulsu delta funkcí, jsme našli řešení Schrödingerovy rovnice – tj. vlnové funkce $\psi(\theta, \tau)$ – v analytické formě. Ty sestávají z časově nezávislého faktoru, který určuje populace excitovaných rotačních stavů J , faktoru, který určuje prostorové rozdělení, tj. závislost na úhlu θ , a faktoru, který určuje závislost na čase τ . Čtverec vlnové funkce pak udává pravděpodobnost nalezení molekuly s molekulovou osou ve směru úhlu θ v čase τ po interakci s delta pulsem. Vrstevnicové zobrazení čtverce vlnové funkce v závislosti na prostorové (v našem případě úhlu θ) a časové proměnné (v našem případě čase τ) pak podává názorný obraz evoluce vlnové funkce a je v literatuře označováno jako “kvantový koberec”.²⁶



Obr. 3. Časová závislost hustoty pravděpodobnosti na polárním úhlu mezi molekulovou osou a vektorem pole (kvantový koberec) pro kombinovanou interakci delta pulsu s permanentním a indukovaným dipólmomentem pro $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}=2.8$ (panel a) a $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}=8$ (panel b). Viz text.

Obr. 3 ukazuje kvantový koberec lineární molekuly, původně v základním rotačním stavu ($J=0$), po interakci s delta pulsem, který vede k hodnotám parametrů $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}=2.8$ (panel a) a $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}=8$ (panel b). “Vzorek” kvantového koberce odráží skutečnost, že se během rotační periody vlnová funkce “obnovuje”, tj. nabývá původních hodnot v časech, jež jsou celočíselnými frakcemi rotační periody π . To je obzvlášť zřetelné při nižších energiích pulsů (panel a), kdy k “obnovení” (rekurenci) dochází v časech $\tau_{\text{rek}}=\pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \text{ a } \pi$. Při vyšších energiích pulsů se ve vzorku koberce objevují nové motivy, nazývané (i) ohniska vlnové funkce; (ii) údolí a hřebeny (vlnové funkce)²⁷.

Ohniska spočívají v lokalizaci vlnové funkce – původně izotropické – v okolí úhlu $\theta=0$ během krátkých časových intervalů (τ_f) po interakci s delta pulsem. Jak lze odvodit ze semiklasické teorie, je délka těchto intervalů úměrná $1/(2P_{\text{perm}}+4P_{\text{ind}})$. Dochází rovněž k “inverzní fokusaci”, kdy je vlnová funkce lokalizována v okolí úhlu $\theta = \pi$ v “doplňkových” časech $\tau_{\text{rek}} - \tau_f$.

Údolí a hřebeny, tj. lineární struktury odpovídající minimům a maximům vlnové funkce, jsou důsledkem korespondence mezi kvantovým a klasickým chováním při vysokých energiích pulsů. Jejich závislost na úhlu θ a čase τ lze vystihnout klasickými trajektoriemi.

V naší budoucí práci se soustředíme na nalezení závislosti maximální orientace/vyrovnaní molekulové osy po odeznění pulsu v závislosti na kombinaci parametrů P_{perm} a P_{ind} a délce pulsů.

Na závěr poznamenejme, že molekuly oděné elektromagnetickými poli nacházejí nejen nesčetné aplikace v molekulové a chemické fyzice (kvantové počítače a simulátory patří mezi jejich nejnápadnější využití²⁸), ale slouží také jako prubířský kámen při studiu tzv. analytické řešitelnosti²⁹ v kvantové mechanice. Ač drtivá většina problémů v kvantové mechanice nemá analytické řešení (tj. řešení ve formě algebraických výrazů a elementárních funkcí) pro všechny hodnoty parametrů, na kterých závisí, některé problémy mohou mít analytická řešení pro určité hodnoty těchto parametrů. Polární a polarizovatelná molekula ve vnějším elektrickém poli je dobrým příkladem: analytická řešení existují pro určité poměry parametrů charakterizujících sílu interakce s permanentním a indukovaným dipólem^{30,31}. Přitom se ukazuje, že podmínky analytické řešitelnosti úzce souvisejí s vlastnostmi energií kvantových stavů těchto molekul oděných elektromagnetickými poli³².

Děkuji doc. dr. Burkhardovi Schmidovi (Freie Universität Berlin) a našim doktorandům Marjan Mirahmadi a Mallikarjunovi Karrovi za spolupráci a Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG grant FR 3319/3-1) a Ústavu Fritze Habera Společnosti Maxe Plancka za finanční podporu.

LITERATURA

1. Friedrich B., Herschbach D. R.: *Nature* 353, 412 (1991).
2. Friedrich B., Herschbach D.: *Physics Today* 56, 53 (2003).
3. Stapelfeldt H., Seideman T.: *Rev. Mod. Phys.* 75, 543 (2003) a odkazy tam uvedené.
4. Doyle J. M., Friedrich B., Narevicius E.: *Chem-PhysChem* 17, 3581 (2016) a odkazy tam uvedené, jakožto i soubor prací v tomto zvláštním čísle (číslo 22) věnovaném studeným molekulám.
5. Buckingham A. D.: *Adv. Chem. Phys.* 12, 107 (2007).
6. Bunker P. R., Jensen P.: *Fundamentals of Molecular Symmetry*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2004).
7. Rost J.-M., Griffin J. C., Friedrich B., Herschbach D. R.: *Phys. Rev. Lett.* 68, 1299 (1992).
8. Friedrich B., Herschbach D. R.: *Phys. Rev. Letters* 74, 4623 (1995); *J. Phys. Chem.* 99, 15686 (1995).
9. Schnell M., Meijer G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6010 (2009).
10. Friedrich B.: *Scientia* 115, 26 (2017), <https://doi.org/10.26320/SCIENTIA64>
11. Dulieu O., Osterwalder A.: *Cold Chemistry: Molecular Scattering and Reactivity Near Absolute Zero*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2018.
12. Shaik S., Ramanan R., Danovich D., Manda D.: *Chem. Soc. Rev.* (2018) DOI: 10.1039/c8cs00354h.
13. Jin C., Bertrand J. B., Lucchese R. R., Wörner H. J., Corkum P. B., Villeneuve D. M., Le A.-T., Lin C. D.: *Phys. Rev. A* 85, 013405 (2012).
14. Krems R., Stwalley W. C., Friedrich B.: *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*. CRC, Boca Raton 2009.
15. Truppe S., Williams H., Hambach M., Caldwell L., Fitch N., Hinds E., Sauer B., Tarbutt M.: *Nature Physics* 13, 1173 (2017).
16. Baranov M. A., Dalmonte M., Pupillo G., Zoller P.: *Chem. Rev.* 112, 5012 (2012).
17. Karra M., Sharma K., Friedrich B., Kais S., Herschbach D.: *J. Chem. Phys.* 144, 094301 (2016).
18. Friedrich B., Herschbach D.: *J. Chem. Phys.* 111, 6157 (1999); *J. Phys. Chem. A* 103, 10280 (1999); M. Härtelt and B. Friedrich: *J. Chem. Phys.* 128, 224313 (2008).
19. Friedrich B., Herschbach D. R.: *F. Hund Festchrift, Z. Phys. D* 36, 221 (1996).
20. Ortigoso J., Rodriguez M., Gupta M., Friedrich B.: *J. Chem. Phys.* 110, 3870 (1999).
21. Cai L., Friedrich B.: *Collect. Czech Chem. Commun.* 66, 991 (2001); Cai L., Marango J., Friedrich B.: *Phys. Rev. Lett.* 86, 775 (2001).
22. Seideman T.: *Phys. Rev. Lett.* 83, 4971 (1999).
23. Voronin A. A., Nomura Y., Shirai H., Fuji T., Zheltikov A.: *Appl. Phys. B* 117, 611 (2014).
24. Mirahmadi M., Schmidt B., Karra M., Friedrich B.: arXiv:1806.11329 (2018).
25. Leibscher M., Averbukh I. S., Rabitz H.: *Phys. Rev. Lett.* 90, 213001 (2003).
26. Großmann F., Rost J.-M., Schleich W. P.: *J. Phys. A: Math. Gen.* 30, L277 (1997).
27. Robinett R.: *Phys. Rep.* 392, 1 (2004).
28. Friedrich B.: *Chem. Listy* 111, 654 (2017).
29. Cooper F., Khare A., Sukhatme U.: *Phys. Rep.* 251, 267 (1995).
30. Lemesko M., Mustafa M., Kais S., Friedrich B.: *Phys. Rev. A* 83, 043415 (2011); *New J. Phys.* 13, 063036 (2011).
31. Schmidt B., Friedrich B.: *Phys. Rev. A* 91, 022111 (2015).
32. Schatz K., Friedrich B., Becker S., Schmidt B.: *Phys. Rev. A* 97, 053417 (2018).

B. Friedrich (*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin*): **Molecules dressed in electromagnetic fields**

The article reviews recent results on the interactions of polar and polarizable molecules with electromagnetic fields, in particular those carried by unipolar electromagnetic pulses. The results are presented in terms of population quilts and quantum carpets.

Keywords: Stark effect; orientation and alignment; time-dependent Schrödinger equation; unipolar electromagnetic pulses