

Molekuly odûné elektromagnetickÿmi poli*

Bfietislav Friedrich

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin

Elektromagnetická pole propÛjãují molekulám %iroke spektrum jedineãnÿch vlastností. AË je to orientace molekulové osy¹ ãi prostorové kvantování momentu hybnosti² nebo polem laditelné vnitřní (rotační)³ ãi vnÿj%í pohybové (translační)⁴ stavy, molekuly odûné elektromagnetickÿmi poli se chovají docela jinak neÿ v nepřítomnosti pole.

Elektromagnetické pole pÛsobí na elektrické a magnetické momenty molekuly.⁵ Zatímco elektrické momenty jsou dÛsledkem nerovnomÿrného prostorového rozdělení elektronÛ v molekule, magnetické momenty mají svÛj pÛvod přiedev%ím v momentech

* Vÿnováno Rudolfo Zahradníkovi k jeho leto%nímu kulatému životnímu jubileu.

¹ B. Friedrich and D.R. Herschbach: *Nature* 353, 412 (1991).

² B. Friedrich and D. Herschbach: *Physics Today* 56, 53 (2003).

³ H. Stapelfeldt and T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* 75, 543 (2003) a odkazy tam uvedené.

• ⁴ J.M. Doyle, B. Friedrich, and E. Narevicius: *ChemPhysChem* 17, 3581

(2016) a odkazy tam uvedené, jakoÿto i soubor prací v tomto zvlá%tním ãísle (#22) vÿnovaném studentÿm molekulám.

⁵ A. D. Buckingham, *Advances in Chemical Physics* 12, 107 (2007).

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 znemožňují.⁶ 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 pro 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 jádrem atomů sodíku a chloru, viz obr. 1. Molekulová osa NaCl přitom rotuje v rovině kolmé k rotačnímu momentu hybnosti \mathbf{J} . Vnější elektrické pole pak může molekulovou osu prostřednictvím dipólmomentu μ uchopit a tak ovlivnit molekulovou rotaci. Potenciální energie interakce dipólmomentu μ s elektrickým polem ϵ je úměrná kosínu úhlu θ , $\cos \theta$, mezi dipólem (molekulovou osou) a elektrickým polem,⁷ viz obr. 1.

Nicméně i nepolární molekulu (benzen je dobrý příklad) lze ovlivnit elektrickým polem: vnější elektrické pole totiž v molekule indukuje

⁶ P. R. Bunker and P. Jensen: *Fundamentals of Molecular Symmetry*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (2004).

⁷ J.-M. Rost, J.C. Griffin, B. Friedrich, and D.R. Herschbach: *Phys. Rev. Lett.* 68, 1299 (1992).

elektrický dipólový moment – nezávisle na tom, zda je molekula polární či nepolární – a na tento indukovaný moment pak také působí.⁸ Indukovaný dipólmoment 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 například u benzenu – který je polarizovatelnější více v rovině aromatického kruhu (α_{\parallel}) než kolmo k ní (α_{\perp}) – je indukovaný dipól opět vázán 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 dipólmomentem (řádově jednoho Debye), je třeba použít silná elektrická pole (řádově desetitisíc kV/cm). Taková pole provázejí intenzivní elektromagnetické vlny generované laserem (o intenzitě řádově desítek miliard kW/cm²).⁸ Pro srovnání, elektrostatická pole jsou mnohem slabší – jejich maximální síla dosahuje pouhých stovek kV/cm.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.

⁸ B. Friedrich and D.R. Herschbach: Phys. Rev. Letters 74, 4623 (1995); J. Phys. Chem. 99, 15686 (1995).

⁹ M. Schnell and G. Meijer: Angew. Chem. Int. Ed. 48, 6010 (2009).

V nepřítomnosti pole molekuly volně rotují a jejich osy přitom “ukazují” v různých směry. Manipulace molekulové rotace vnitřními 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

Schopnost manipulovat molekulovou rotací má široké uplatnění v řadě vědeckých oblastí – od reakční dynamiky (srážky orientovaných molekul),^{11,12} přes zobrazování molekulových orbitalů,¹³ 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,

¹⁰ B. Friedrich, *Scientia*, 2017, 26-31, Issue #115, <https://doi.org/10.26320/SCIENTIA64>

¹¹ O. Dulieu and A. Osterwalder, *Cold Chemistry: Molecular Scattering and Reactivity Near Absolute Zero*. Royal Society of Chemistry, Cambridge (2018).

¹² S. Shaik, R. Ramanan, D. Danovich, and D. Manda: *Chem. Soc. Rev.* (2018) DOI: 10.1039/c8cs00354h.

¹³ C. Jin, J. B. Bertrand, R. R. Lucchese, H. J. Wörner, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, A.-T. Le, and C. D. Lin, *Phys. Rev. A* 85, 013405 (2012).

¹⁴ R. Krems, W. C. Stwalley, and B. Friedrich, *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*. CRC, Boca Raton, FL (2009).

¹⁵ S. Truppe, H. Williams, M. Hambach, L. Caldwell, N. Fitch, E. Hinds, B. Sauer, and M. Tarbutt, *Nature Physics* 13, 1173 (2017).

¹⁶ M. A. Baranov, M. Dalmonte, G. Pupillo, and P. Zoller, *Chem. Rev.* 112, 5012 (2012).

¹⁷ M. Karra, K. Sharma, B. Friedrich, S. Kais, and D. Herschbach, *J. Chem. Phys.* 144, 094301 (2016).

elektronické, vibrační, a rotační) – aÈ uÿ za úãelem studia molekul a jejich interakcí nebo kvÿli vyuÿití jejich kvantovÿch vlastností.

Náºo pÿístup k orientaci molekul, zavedenÿ v roce 1999,¹⁸ je zaloÿen na kombinaci elektrostatického pole pÿsobícího na permanentní dipól s optickÿm polem pÿsobícím na indukovanÿ dipól (vytvořenÿ tím samÿm optickÿm polem), tedy kombinaci interakcí úmÿrnÿch $\cos \theta$ a $\cos^2 \theta$. Orientace nastává pro kaÿdou polární molekulu, neboÈ kromÿ permanentního dipólu je jen tãeba, aby molekula jeºtÿ mÿla anisotropickou polarizabilitu. Tu má ale ve vínku kaÿdá polární molekula. Metoda orientace molekul zaloÿená na kombinované interakci ($\cos \theta + \cos^2 \theta$) je tedy obecná, aplikovatelná na vºechny polární molekuly. Silnÿ orientační efekt nastává v dÿsledku úzkého vymezení úhlové oscilace molekulové osy optickÿm polem pÿsobícím na indukovanÿ dipól (oboustranná ºipka, interakce úmÿrná $\cos^2 \theta$) a její následné konverze na jednostrannou ºipku elektrickÿm polem pÿsobícím na permanentní dipól (interakce úmÿrná $\cos \theta$). Reãeno kvantovÿ mechanicky, potenciál interakce elektrického pole s indukovanÿm dipólem vykazuje dvÿ ekvivalentní minima oddÿlená bariérou, takÿe vºechny stavy vázané tímto potenciálem jsou rozºtÿpeny tunelováním skrze tuto bariéru na dublety. Ty sestávají ze stavÿ s opaãnou paritou. Potenciál interakce elektrického pole s permanentním dipólem pak tyto stavy spáruje, a to tím úãinnÿji o co

¹⁸ B. Friedrich a D. Herschbach, *J. Chem. Phys.* *111*, 6157 (1999); *J. Phys. Chem. A* *103*, 10280 (1999); M. Härtelt and B. Friedrich: *J. Chem. Phys.* *128*, 224313 (2008).

bylo menší jejich rozstředění tunelovým jevem¹⁹ (odtud vyplývá, že nejvíce orientovány jsou nejnižší stavy). Spárované (interagující) stavy pak mají neurčitou paritu a jsou silně orientovány.

Doba, po kterou vnější pole působí na rotující molekulu, má klíčový efekt 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 zapnuto.²⁰ 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, $\tau < \tau_r$, 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, říkáme, se stěnou vakuové komory, rekurence efektů pole ustanou, neboť další osud molekuly bude dominován jinými efekty.) To znamená, že v případech náhlé (neadiabatické) interakce přetrvává

¹⁹ B. Friedrich and D.R. Herschbach: F. Hund Festschrift, Z. Phys. D 36, 221 (1996).

²⁰ J. Ortigoso, M. Rodriguez, M. Gupta, and B. Friedrich: J. Chem. Phys. 110, 3870 (1999).

²¹ L. Cai and B. Friedrich: Collection of Czech Chem. Commun. 66, 991 (2001); L. Cai, J. Marango, and B. Friedrich: Phys. Rev. Lett. 86, 775 (2001).

²² T. Seideman, Phys. Rev. Lett. 83, 4971 (1999).

orientace/vyrovnání molekulové osy i v nepřítomnosti pole – byÈ i jen bûhem krátkých časových úsekû (mnohem kratších než rotační perioda).

Souãasné polovodiãové technologie umoÏňují sestavit elektromagnetické pulsy, jeÏ sestávají z jediného oscilaãního cyklu elektromagnetické vlny. Kromû toho mûÏe bít rozdûlení elektrického pole vlny nerovnomûrné, s vûtší amplitudou fieknûme v kladném smûru než v smûru záporném.²³ Takovû “unipolární” puls je dobrodiním pro manipulaci molekulové rotace: (a) jednak jeho krátké trvání (obvykle ménû než jedna pikosekunda, pfiiãemÏ typicke rotační periody malých molekul jsou fiádu nanosekund) zaji‰uje náhlou interakci, jeÏ vede k opakující se orientaci/vyrovnání molekulové osy i v nepřítomnosti pole; (b) puls interaguje souãasnû s permanentním a indukovanûm dipólmomentem, coÏ znamená, Ïe je automaticky zaji‰tûna kombinovaná interakce, jeÏ vede k nejsilnûjnûjší orientaci a tedy obzvlá‰È efektivní manipulaci molekulové rotace.

Obr. 2 ukazuje “populaãní kvilt”²⁴ rotaãních stavû (J) polární a polarizovatelné molekuly excitované pulsy energie dodané elektrickûm polem jehoÏ závislost na ãase je dána delta funkcí (náhlá interakce). Pulsy energie jsou vyjádřeny bezrozmûrnûmi parametry P_{perm} a P_{ind} , které mûfií potenciální energii permanentního ãi indukovaného dipólu

²³ A. A. Voronin, Y. Nomura, H. Shirai, T. Fuji, and A. Zheltikov, *Appl. Phys. B* *117*, 611 (2014).

²⁴ M. Mirahmadi, B. Schmidt, M. Karra, B. Friedrich: arXiv:1806.11329 (2018).

prostřednictvím rotační konstanty molekuly a čas prostřednictvím její rotační periody.²⁵ Na začátku je molekula v základním rotačním stavu ($J=0$). Orientace/vyrovnaní osy molekuly nastává v důsledku superpozice rotačních stavů, které jsou populovány příslušným pulsem energie.

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 výtbovým 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 výtbovým pravidlem $\Delta J=\pm 2$. Nežekně je efekt kombinované interakce, viz diagonála na obr. 2, kde $P_{\text{perm}}=P_{\text{ind}}$: nejpopulovanější 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 – 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

²⁵ M. Leibscher, I. S. Averbukh, and H. Rabitz, Phys. Rev. Lett. 90, 213001 (2003).

rozdûlení, tj. závislost na úhlu θ , a faktoru, kterû urãuje závislost na τ . âtverec vlnové funkce pak udává pravdûpodobnost nalezení molekuly s molekulovou osou ve smûru úhlu θ v τ po interakci s delta pulsem. Vrstevnicové zobrazení âtverce vlnové funkce v závislosti na prostorové (v na%em pfiípadû úhlu θ) a âasové promûnné (v na%em pfiípadû τ) pak podává názornû obraz evoluce vlnové funkce a je v literatufie oznaãováno jako “kvantovû koberec.”²⁶

Obr. 3 ukazuje kvantovû koberec lineární molekuly, pûvodnû v základním rotačním stavu ($J=0$), po interakci s delta pulsem, kterû vede k hodnotám parametrû $P_{\text{perm}} = P_{\text{ind}} = 2.8$ (panel a) a $P_{\text{perm}} = P_{\text{ind}} = 8$ (panel b). “Vzorek” kvantového koberce odrãí skuteãnost, ãe se bûhem rotační periody vlnová funkce “obnovuje,” tj. nabûvá pûvodních hodnot v âasech, jeï jsou celoãíselnûmi frakcemi rotační periody π . To je obzvlá%È zfietelné pfii níï%óích energiích pulsû (panel a), kdy k “obnovení” (rekurenci) dochází v âasech $\tau_{\text{rek}} = \pi/4, \pi/2, 3\pi/4, \text{ a } \pi$. Pfii vyï%óích energiích pulsû se ve vzorku koberce objevují nové motivy, nazûvané (i) ohniska vlnové funkce; (ii) údolí a hfiiebeny (vlnové funkce).²⁷

Ohniska spoãívají v lokalizaci vlnové funkce – pûvodnû isotropické – v okolí úhlu $\theta=0$ bûhem krátkûch âasovûch intervalû (τ_f) po interakci s

²⁶ F. Großmann, J.-M. Rost, and W. P. Schleich, *J. Phys. A: Math. Gen.* **30**, L277 (1997).

²⁷ R. Robinett, *Phys. Rep.* **392**, 1 (2004).

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 “doplákověch” áasech $\tau_{\text{rek}}-\tau_{\text{f}}$.

Údolí a hřebeny, tj. lineární struktury odpovídající minimům a maximům vlnové funkce, jsou rovněž důsledkem korespondence mezi kvantovým a klasickým chováním při vysokých energiích pulsů. Jejich závislost na úhlu θ a áase τ lze vystihnout klasickými trajektoriemi $\theta=\theta(\tau)$, které lze dokonce obdržet v analytické formě.

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

Na závěr poznamenejme, že molekuly odúné elektromagnetickými poli nacházejí nejen nesčetné aplikace v molekulové a chemické fyzice (kvantové počítače a simulátory patří mezi jejich nejnápadnější využití²⁸), ale slouží také jako průběžný kámen při studiu tzv. analytické řešitelnosti²⁹ v kvantové mechanice. Až drtivá většina problémů v kvantové mechanice nemá analytické řešení (tj. řešení ve formě algebraických výrazů a elementárních funkcí) pro všechny hodnoty parametrů na kterých závisují, některé problémy mohou mít analytická řešení pro určité hodnoty těchto parametrů. Polární a

²⁸ B. Friedrich, Chem. listy III, 654 (2017).

²⁹ F. Cooper, A. Khare, and U. Sukhatme, Phys. Rep. 251, 267 (1995).

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 odůch elektromagnetickými poli.³²

Podůkování

Důkuji 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.

B. Friedrich (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin):

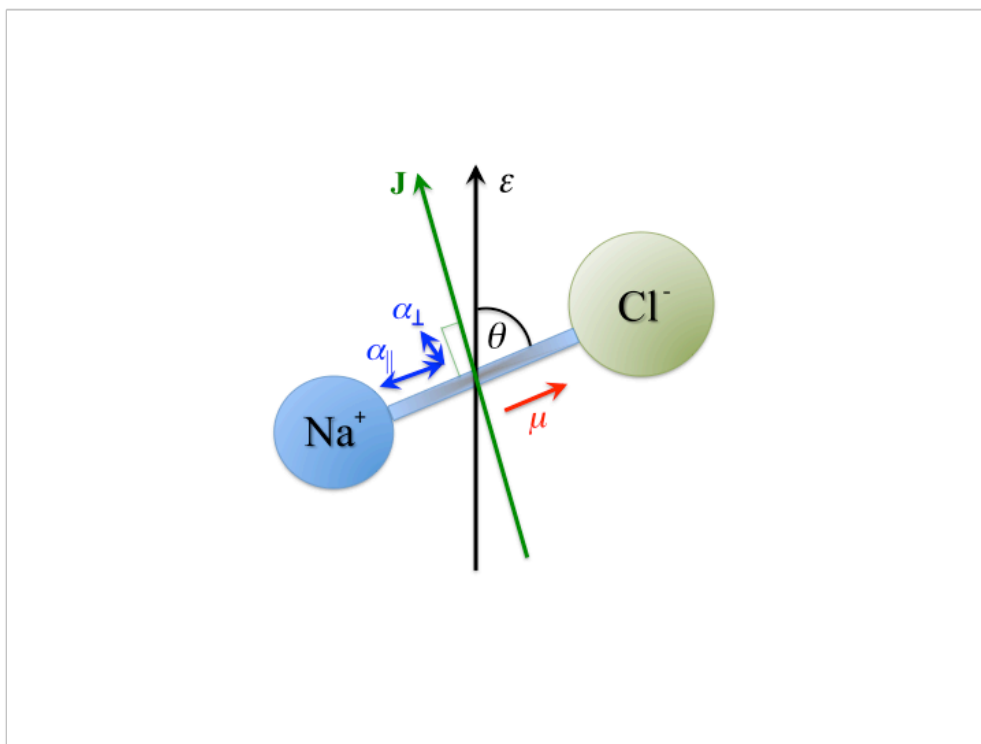
Molecules dressed in electromagnetic fields

³⁰ M. Leshko, M. Mustafa, S. Kais, and B. Friedrich, *Phys. Rev. A* **83**, 043415 (2011); *New J. Phys.* **13**, 063036 (2011).

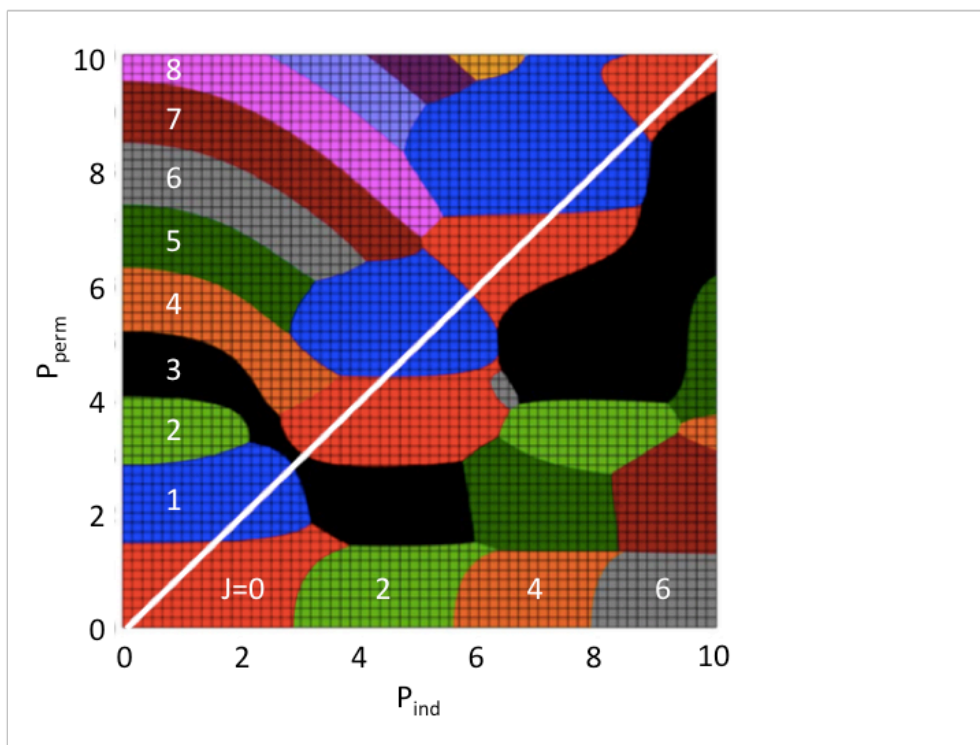
³¹ B. Schmidt and B. Friedrich, *Phys. Rev. A* **91**, 022111 (2015).

³² K. Schatz, B. Friedrich, S. Becker, and B. Schmidt: *Phys. Rev. A* **97**, 053417 (2018).

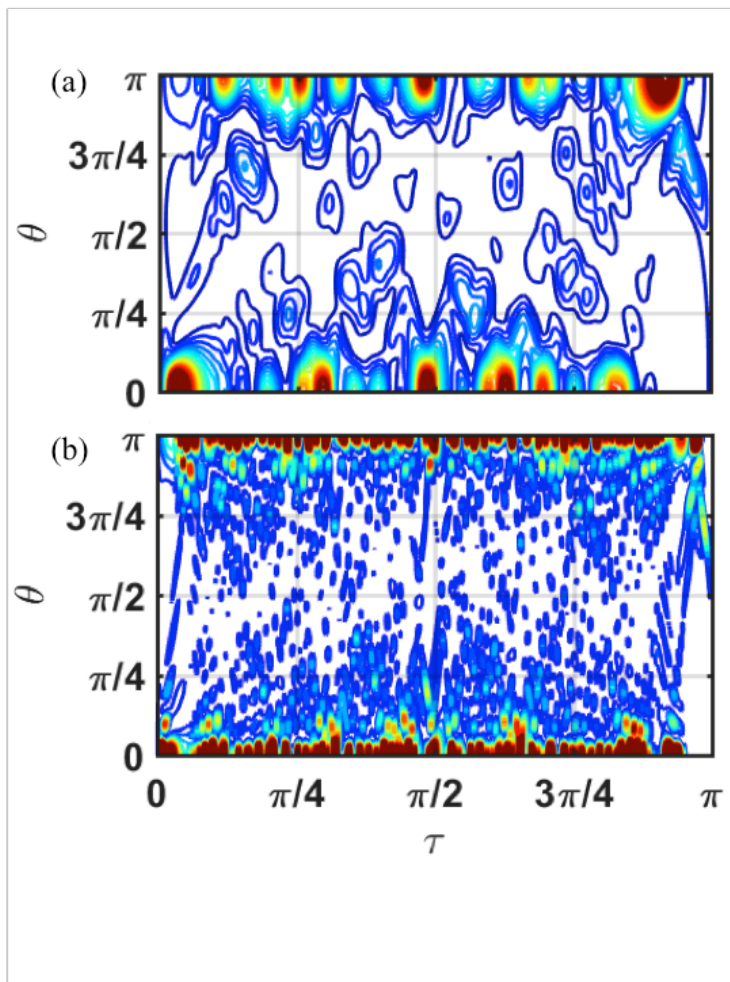
The article reviews recent results on the interactions of polar and polarizable molecules with electromagnetic fields, in particular those carried by unipolar electromagnetic pulses. The results are presented in terms of population quilts and quantum carpets.



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 \mathbf{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.



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.



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.