

两束重合脉冲控制下的振转态布居转移*

牛英煜† 王荣 修俊玲

(大连交通大学理学院, 大连 116028)

(2011年5月3日收到; 2011年8月15日收到修改稿)

利用两束频率比为 1 : 3 的重合脉冲控制分子振转态布居转移. 计算结果表明, 初始态 $|0, 0\rangle$ 到目标态 $|3, 1\rangle$ 的跃迁概率接近 100%. 两束脉冲的相位可以控制跃迁概率. 当 $\phi_1 = 1.68\pi$ 时, 两束脉冲相互增强, 跃迁概率增加. 当 $\phi_1 = 0.64\pi$ 时, 两束脉冲相互抵消, 跃迁概率降低. 第二束脉冲的场强对布居转移过程具有较大影响.

关键词: 布居转移, HF 分子, 三光子跃迁, 波包

PACS: 33.80.Be, 42.50.Hz

1 引言

随着激光技术的发展, 分子与激光场间的相互作用越来越引起人们的关注^[1-7], 其中的主要一个研究方面为控制分子的量子态, 也就是通过选择合适的激光场, 利用布居转移, 将分子制备到所需的量子态^[8-13]. 控制分子的布居分布具有较为广泛的用途, 例如, 分子光谱的研究, 光缔合反应, 激光控制分子取向, 激光控制异构化及同位素分离等^[14-18]. 许多控制分子布居转移的理论方法被提出, 例如, 优化控制方法^[19,20], 多通道相干方法^[21], 啁啾脉冲方法^[22], 绝热通道方法等^[23,24]. Korolkov 等^[25] 采用多束红外脉冲, 通过多光子跃迁, 将 OH 分子激发至基电子态的高振动能级. Thomas 等^[26] 采用纳秒脉冲, 利用分子啁啾绝热通道, 实现 CO 分子的振转态布居转移. 我们^[27] 也研究了利用两束逆序红外脉冲, 通过受激拉曼绝热通道 (STIRAP) 的“ladder”体系, 将处于基电子态 $|0, 0\rangle$ 振转能级的 HF 分子, 经由二次跃迁激发至 $|3, 0\rangle$ 态. 对于分子振转态的调控, 通常采用亚皮秒、皮秒或纳秒脉冲. 由于这些脉冲的持续时间较长, 脉冲的相位对布居转移过程影响较小^[28]. 因此, 上述方法中脉冲的相位对分子的最终振转态布居分布没有影响.

当两束脉冲的频率比为整数时, 脉冲的相位就

不可忽略. 例如, 利用双色 ($\omega + 2\omega$) 脉冲的相位相干法来控制分子解离^[29,30]. 本文采用两束完全重合的红外脉冲控制分子布居分布, 两束脉冲频率间的关系满足 $\omega_1 = 3\omega_2$. 在我们的模型中, HF 分子基电子态振转能级 $|0, 0\rangle$ 作为初始态, 能级 $|3, 1\rangle$ 作为目标态, 两态间的布居转移通过永久偶极矩跃迁来完成. 两束脉冲分别通过不同的跃迁通道控制布居转移. 第一束脉冲直接激发分子由态 $|0, 0\rangle$ 跃迁至 $|3, 1\rangle$, 第二束脉冲利用三光子跃迁激发分子由态 $|0, 0\rangle$ 跃迁至 $|3, 1\rangle$. 我们利用含时量子波包动力学方法计算了两束脉冲控制下的布居转移过程, 并与单束脉冲控制下的布居跃迁相比较. 同时还研究了脉冲的场强及脉冲的相位对布居跃迁概率的影响. 计算结果表明, 利用两束双色 $\omega + 3\omega$ 脉冲, 通过选择适当的相位, 可以控制布居由初始态 $|0, 0\rangle$ 跃迁至目标态 $|3, 1\rangle$, 跃迁概率接近 100%.

2 理论方法

在 Born–Oppenheimer 近似下, 外场作用下的动力学过程可由含时薛定谔方程来描述

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = [\hat{H}_{\text{mol}} + \hat{W}(t)] |\Psi(t)\rangle, \quad (1)$$

其中 \hat{H}_{mol} 为 HF 分子含时哈密顿量, $\hat{W}(t)$ 表示分子与光场间的相互作用. 二维哈密顿

* 国家自然科学基金 (批准号: 11047177) 和辽宁省教育厅科学研究项目 (批准号: 2009A131) 资助的课题.

† E-mail: niuyy@djtu.edu.cn

量 \hat{H}_{mol} 可写为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{mol}}(R, \theta) = & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \\ & -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \\ & + \hat{U}(R), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 m 为约化质量, θ 为分子轴与电场轴间的夹角, $\hat{U}(R)$ 为 HF 分子势能. 在计算中, 我们只考虑基电子态, 其势能可由 Morse 方程来描述

$$\begin{aligned} \hat{U}(R) = D_0 \{ & \exp[-2\beta(r - r_0)] \\ & - 2 \exp[-\beta(r - r_0)] \}. \end{aligned} \quad (3)$$

上式中, 解离能 $D_0 = 0.225009 E_{\text{H}}$, Morse 参数 $\beta = 1.174014 a_0^{-1}$, 分子平衡核间距 $r_0 = 1.732516 a_0$ [28].

在偶极近似下, 外场与分子间相互作用项 $\hat{W}(t)$ 可表示为

$$\hat{W}(t) = -\mu(R) \cos(\theta) \varepsilon(t), \quad (4)$$

其中, $\mu(R)$ 为基电子态分子永久偶极矩, $\varepsilon(t)$ 为激光场. 永久偶极矩可表示为 $\mu(R) = \mu_0 R \exp(-\xi R^4)$, 参数 μ_0 和 ξ 引自文献 [28]. 激光场由两个 \sin^2 型脉冲构成,

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1,2} E_i \sin^2 \left[\frac{\pi(t - t_i)}{\tau_i} \right] \cos[\omega_i(t - t_i) + \phi_i]. \quad (5)$$

上式中, E_i , t_i , τ_i , ω_i , 和 ϕ_i 分别为两束脉冲的振幅, 开始时间, 持续时间, 载波频率和相位.

转动态本征函数由勒让德多项式 $P_j(\cos \theta)$ 来描述, 振动态本征函数 $\varphi_{\nu,j}(R)$ 可通过解一维定态薛定谔方程来获得,

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2mR^2} + \hat{V}(R) \right] \varphi_{\nu,j}(R) \\ & = \chi_{\nu,j} \varphi_{\nu,j}(R). \end{aligned} \quad (6)$$

上式中, j 为角量子数, $\chi_{\nu,j}$ 为振转态的本征值. (6) 式可由 FGH 方法 [31] 求解.

在给定初始条件下, 方程 (1) 可由分裂算符方法 [32] 求解, 从而获得随时间演化的波函数 $\Psi(t)$. 将该波函数投影到振转本征函数上, 即可得到随时间变化的振转态布居,

$$P_{\nu,j} = |\langle \nu, j | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (7)$$

3 结果与讨论

在我们的模型中, 初始态为 $|0, 0\rangle$, 目标态为 $|3, 1\rangle$. 第一束脉冲通过单光子跃迁, 直接激发

布居由初始态跃迁至目标态,

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle & \rightarrow (\text{one photon overtone transition}) \\ & \rightarrow |3, 1\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

第二束脉冲通过三光子跃迁, 经由三个中间态, 控制布居转移, 其跃迁通道如下:

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle & \rightarrow (\text{one photon transition}) \\ & \rightarrow |1, 1\rangle \rightarrow (\text{one photon transition}) \\ & \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} |2, 0\rangle \\ |2, 2\rangle \end{array} \right\} \\ & \rightarrow (\text{one photon transition}) \rightarrow |3, 1\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

由于两束脉冲完全重合, 其开始时间及持续时间相同, 即 $t_1 = t_2$, $\tau_1 = \tau_2$. 两束脉冲的频率可由初始态和目标态间的能级差获得,

$$\omega_1 = 3\omega_2 = \chi_{3,1} - \chi_{0,0}. \quad (10)$$

图 1 为单束脉冲控制下, 初始和目标态间的布居转移. 其中, 图 1(a) 为单光子跃迁, 图 1(b) 和 (c) 为三光子跃迁. 在图 1(a) 中, 随时间增加, 态 $|0, 0\rangle$ 的布居逐渐减少, 态 $|3, 1\rangle$ 的布居逐渐增加. 当脉冲结束时, 初始态的布居为 91.13%, 目标态的布居为 8.87%. 在图 1(b) 中, 初始态布居经由三个中间态跃迁至目标态, 初始和目标态的最终布居 P_{00} 和 P_{31} 分别为 21.04% 和 78.96%. 三光子跃迁过程中三个中间态的布居变化显示在图 1(c) 中. 从图 1(c) 可以看出, 三个中间态布居 P_{11} , P_{20} , 和 P_{22} 的最大值分别约为 0.033, 0.055, 和 0.018. 从跃迁路径 (9) 式可以看出, 中间态 $|1, 1\rangle$ 到目标态 $|3, 1\rangle$ 的跃迁可同时通过 $|2, 0\rangle$ 和 $|2, 2\rangle$ 两个中间态来完成. 对于跃迁 $|1, 1\rangle \rightarrow |2, 0\rangle$ 和 $|2, 0\rangle \rightarrow |3, 1\rangle$, 脉冲频率与其共振频率间的失谐为 $(\chi_{2,0} - \chi_{1,1}) - \omega_2 = -50.25 \text{ cm}^{-1}$ 和 $(\chi_{3,1} - \chi_{2,0}) - \omega_2 = -146.55 \text{ cm}^{-1}$. 对于跃迁 $|1, 1\rangle \rightarrow |2, 2\rangle$ 和 $|2, 2\rangle \rightarrow |3, 1\rangle$, 脉冲频率与其共振频率间的失谐为 65.36 cm^{-1} 和 -262.17 cm^{-1} . 由于态 $|2, 0\rangle$ 对应的失谐小于态 $|2, 2\rangle$ 对应的失谐, 经由路径 $|1, 1\rangle \rightarrow |2, 0\rangle \rightarrow |3, 1\rangle$ 跃迁的布居要多于路径 $|1, 1\rangle \rightarrow |2, 2\rangle \rightarrow |3, 1\rangle$, 因此 P_{20} 布居的最大值大于 P_{22} . 图 1 为两束脉冲相位为 $\phi_1 = \phi_2 = 0$ 时的计算结果. 我们也计算了相位为其他值时的布居跃迁. 结果表明, 对于单束脉冲, 相位对布居跃迁几乎没有影响.

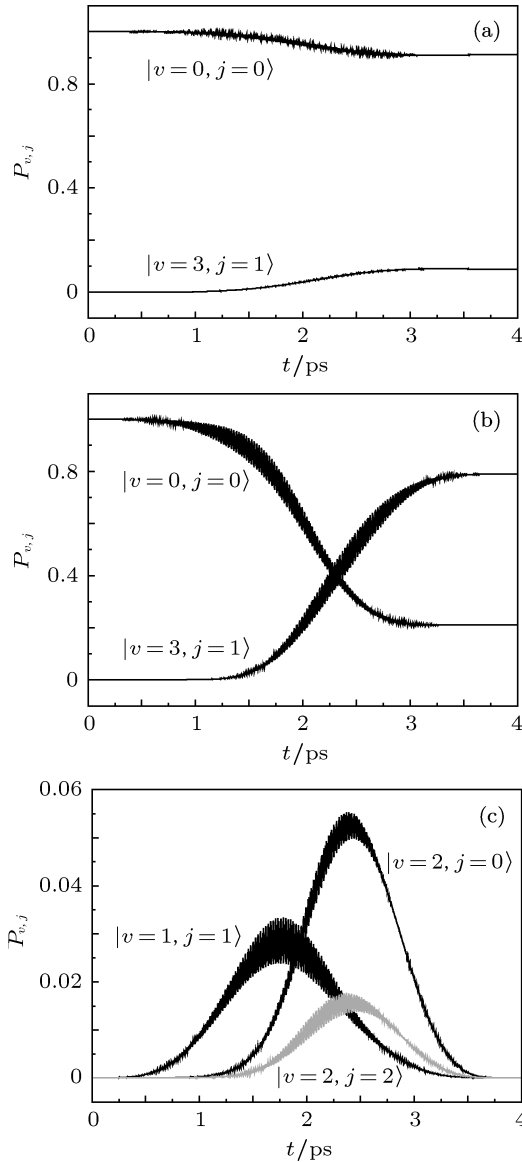


图1 单束脉冲控制下的布居变化 (a) 脉冲 1 控制下, 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 的布居变化; (b) 脉冲 2 控制下, 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 的布居变化; (c) 脉冲 2 控制下, 中间态 $|1,1\rangle$, $|2,0\rangle$, 和 $|2,2\rangle$ 的布居变化. 两束脉冲的参数为 $E_1 = 76.88 \text{ MV/cm}$, $E_2 = 76.88 \text{ MV/cm}$, $\omega_1 = 11405.55 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 3801.85 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_1 = \tau_2 = 3.90 \text{ ps}$, $t_1 = t_2 = 0$, $\phi_1 = \phi_2 = 0$

图 2 为两束重合脉冲同时作用下的布居分布. 其中, 第一束脉冲的相位为 1.68π , 第二束脉冲的相位为 0 . 从图 2(a) 可以看出, 在两束重合脉冲的作用下, 目标态的最终布居达到了 98.93% , 只有 1.07% 的布居分布在初始态. 与图 1 相对比可以发现, 两束脉冲作用下的布居转移概率要大于两个单束脉冲作用下布居转移概率之和 (87.83%), 也就是说, 两束脉冲相互增强, 提高了跃迁概率. 图 2(b) 为三个中间态的布居变化. 在图 2(b) 中, 两中间态 $|2,0\rangle$ 和态 $|2,2\rangle$ 布居最大值分别约为 0.075

和 0.025 , 其值分别大于单束脉冲作用下两中间态布居的最大值. 这主要是由于在两束脉冲作用下, 目标态布居增加, 第二束脉冲促使部分已跃迁至目标态的布居重新跃迁至中间态 $|2,0\rangle$ 和态 $|2,2\rangle$, 使布居在此三态间发生往复跃迁, 从而导至两中间态布居的最大值增加.

图 3 为第一束脉冲相位 ϕ_1 和跃迁概率的变化关系. 从图中可以看出, 目标态的跃迁概率随相位

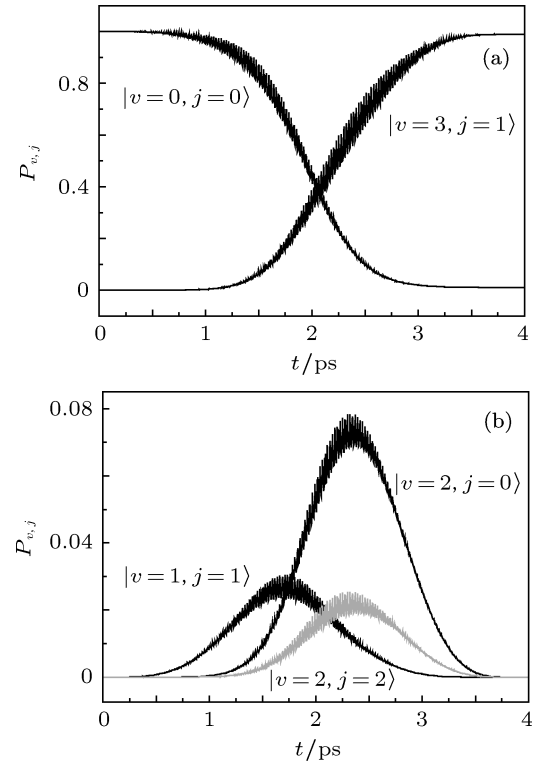


图2 两束重合脉冲同时控制下的布居变化 (a) 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 的布居变化; (b) 中间态 $|1,1\rangle$, $|2,0\rangle$, 和 $|2,2\rangle$ 的布居变化. 第一束脉冲的相位 $\phi_1 = 1.68\pi$, 其他脉冲参数与图 1 相同

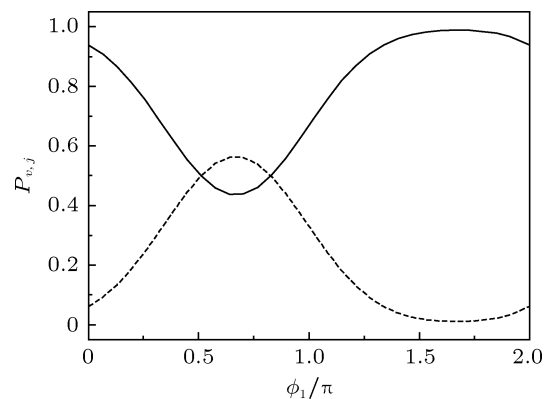


图3 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 最终布居和第一束脉冲相位 ϕ_1 间的变化关系 (图中虚线为初始态布居, 实线为目标态布居)

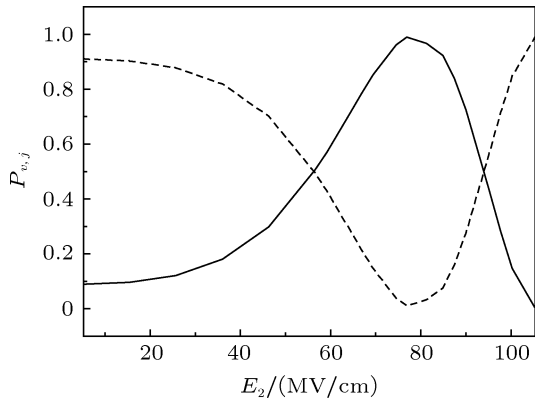


图4 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 最终布居与第二束脉冲振幅 E_2 间的变化关系 (图中虚线为初始态布居, 实线为目标态布居)

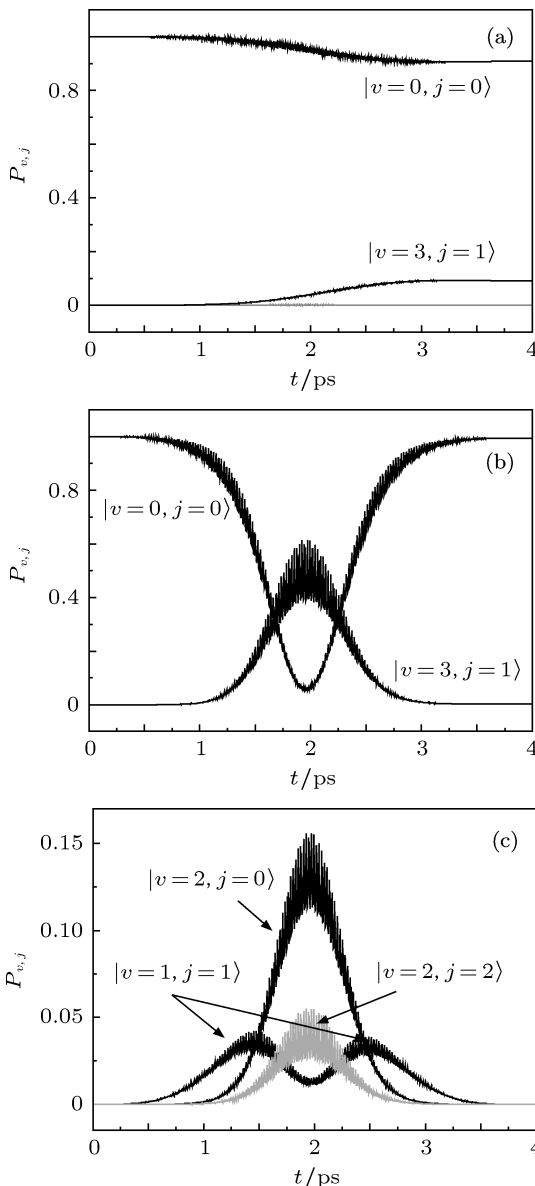


图5 (a) 当 $E_2 = 5.14$ MV/cm 时, 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 的布居变化; (b) 当 $E_2 = 105.42$ MV/cm 时, 初始态 $|0,0\rangle$ 和目标态 $|3,1\rangle$ 的布居变化; (c) 当 $E_2 = 105.42$ MV/cm 时, 中间态 $|1,1\rangle$, $|2,0\rangle$, 和 $|2,2\rangle$ 的布居变化

的增加先减小, 后增加. 当相位 ϕ_1 处于 1.68π 附近时, 目标态可获得最大跃迁概率. 当 $\phi_1 = 0.64\pi$ 时, 目标态的最终布居仅为 43.79%, 远少于单束脉冲 2 控制下的跃迁概率, 表明此时两束脉冲相互抵消, 跃迁概率降低.

图 4 为跃迁概率与第二束脉冲振幅间的变化关系. 图 4 中, 当第二束脉冲的振幅 $E_2 > 76.88$ MV/cm 时, 随着振幅 E_2 的增加, 目标态的布居快速减少. 当 $E_2 = 105.42$ MV/cm 时, 目标态的布居几乎为 0. 当 $E_2 < 76.88$ MV/cm 时, 随着振幅 E_2 的减小, 目标态的布居逐渐减少. 当 E_2 减小到 10 MV/cm 附近时, 目标态的布居变化较为缓慢.

图 5(a) 为两束脉冲作用下, $E_2 = 5.14$ MV/cm 时的布居分布. 由于第二束脉冲的场强较弱, 该脉冲对布居转移影响很小, 第一束脉冲对布居跃迁起决定作用. 因此, 图 5(a) 中三个中间态的布居趋近于 0, 目标态的最终布居为 9.15%, 布居变化曲线与图 1(a) 基本相同. 图 5(b) 和 (c) 为 $E_2 = 105.42$ MV/cm 时的布居分布. 由于第二束脉冲的场强较强, 促使已经跃迁至目标态的布居经由三个中间态跃迁回至初始态. 因此, 图 4(b) 中的目标态布居先增加, 后减小. 当两束脉冲结束时, 目标态的布居几乎为 0, 初始态的布居为 99.28%. 在图 5(c) 中, 由于布居从目标态经过中间态向初始态跃迁, 导致态 $|2,0\rangle$ 和态 $|2,2\rangle$ 布居的最大值达到约 0.156 和 0.055. 同时, 中间态 $|1,1\rangle$ 的布居曲线出现两个峰, 第一个峰是由于布居从初始态向目标态跃迁而生成的, 第二个峰是由于布居从目标态向初始态跃迁而生成的.

4 结论

我们以基电子态 HF 分子为例, 利用波包动力学方法研究了频率比为 1 : 3 的两束重合脉冲控制下的振转态布居转移过程. 两束脉冲同时经由两个不同的路径将布居由初始态 $|0,0\rangle$ 激发至目标态 $|3,1\rangle$. 计算结果表明, 几乎 100% 的布居可以由初始态跃迁至目标态. 两束脉冲的相位可以控制跃迁概率. 当 $\phi_1 = 1.68\pi$ 时, 两束脉冲相互增强, 跃迁概率增加. 当 $\phi_1 = 0.64\pi$ 时, 两束脉冲相互抵消, 跃迁概率降低. 第二束脉冲的场强对跃迁概率影响很大. 当场强较强时, 第二束脉冲可以促使目标态的布居跃迁至初始态, 从而减小目标态最终布居.

- [1] Shapiro E A, Shapiro M, Pe'er A, Ye J 2007 *Phys. Rev. A* **75** 013405
- [2] Magnier S, Persico M, Rahman N 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2159
- [3] Sussman B J, Townsend D, Ivanov M Y, Stolow A 2006 *Science* **314** 278
- [4] Serov V, Keller A, Atabek O, Figger H, Pavicic D 2005 *Phys. Rev. A* **72** 033413
- [5] Ma N, Wang M S, Yang C L, Xiong D L, Li X H, Ma X G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 215 (in Chinese) [马宁, 王美山, 杨传路, 熊德林, 李小虎, 马晓光 2010 物理学报 **59** 215]
- [6] Gao Y, Wu C Xu N, Zeng G, Jiang H, Yang H, Gong Q 2008 *Phys. Rev. A* **77** 043404
- [7] Liu Y Liu X, Deng Y, Wu C, Jiang H, Gong Q 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 073004
- [8] Shu C C, Yu J, Yuan K J, Hu W H, Yang J, Cong S L 2009 *Phys. Rev. A* **79** 023418
- [9] Melinger J S, McMorrow, D, Hillegas C, Warren W S 1995 *Phys. Rev. A* **51** 3366
- [10] Mang L R, Ma J, Zhang L J, Xiao L T, Jia S T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6373 (in Chinese) [汪丽蓉, 马杰, 张临杰, 肖连团, 贾锁堂 2007 物理学报 **56** 6373]
- [11] Remacle F, Levine R D 2006 *Phys. Rev. A* **73** 033820
- [12] Bergmann H T K, Shore B W 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1003
- [13] Wu C, Zeng G, Gao Y, Xu N, Peng L Y, Jiang H, Gong Q 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 231102
- [14] Quack M, Stohner J 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 12574
- [15] Niu Y Y, Wang S M, Cong S L 2006 *Chem. Phys. Lett.* **428** 7
- [16] Lin S H, Villaeys A A, Fujimura Y 2011 *advances in multi-photon processes and spectroscopy* (Vol. 20) (Singapore: World Scientific Press)pp53-94
- [17] Combariza J E, Just B, Manz J, Paramonov G K 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 10351
- [18] Vrábela I, Jakubetz W 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 7366
- [19] Hornung T, Motzkus M, de Vivie-Riedle R 2002 *Phys. Rev. A* **65** 021403(R)
- [20] Shi S, Woody A, Rabitz H 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 6870
- [21] Demkov Y N, Ostrovsky V N 2000 *Phys. Rev. A* **61** 032705
- [22] Chelkowski S, Bandrauk A D, Corkum P B 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2355
- [23] Gaubatz U, Rudecki P, Schiemann S, Bergmann K 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5363
- [24] Garraway B M, Suominen K A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 932
- [25] Korolkov M V, Paramonov G K 1997 *Phys. Rev. A* **56** 3860
- [26] Thomas S, Guérin S, Jauslin H R 2005 *Phys. Rev. A* **71** 013402
- [27] Niu Y Y, Wang R, Qiu M H 2010 *Phys. Rev. A* **81** 043406
- [28] Andrianov I V, Paramonov G K 1999 *Phys. Rev. A* **59** 2134
- [29] Ohmura H, Nakanaga T Tachiya M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 113002
- [30] Wang S M, Yuan K J, Niu Y Y, Han Y C, Cong S L 2006 *Phys. Rev. A* **74** 043406
- [31] Marston CC, Balint-Kurti G G 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3571
- [32] Feit M D, Fleck J A, Jr, Steiger A 1982 *J. Comput. Phys.* **47** 412

Rovibrational population transfer controlled by two overlapping pulses*

Niu Ying-Yu[†] Wang Rong Xiu Jun-Ling

(School of Science, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

(Received 3 May 2011; revised manuscript received 15 August 2011)

Abstract

Rovibrational population transfer is controlled by a two-overlapping-pulse scheme in which the frequency ratio of the two pulses is 1 : 3. The calculated results show that nearly 100% of the population can be transferred from initial state $|0, 0\rangle$ to target state $|3, 1\rangle$. The probability of population transfer can be controlled by pulse phase. When $\phi_1 = 1.68\pi$, the two pulses can be increased mutually and the probability of population transfer is also increased. When $\phi_1 = 0.64\pi$, the two pulses can be offset mutually and the probability of population transfer is reduced. The intensity of the second pulse has a significant effect on the population transfer.

Keywords: population transfer, HF molecule, three photon transition, wave packet

PACS: 33.80.Be, 42.50.Hz

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11047177), and Scientific Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant No. 2009A131).

[†] E-mail: niuyy@djtu.edu.cn