

量子相干控制化学反应的进展和机遇

孔繁敖

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 量子控制; 化学反应; 相干控制

中图分类号: O64 文献标识码: A

1995年,人们曾预言“量子控制多体动力学将成为化学物理的主流”(引自第20届Solvay化学会议上Stuart A. Rice的主旨演说。Solvay会议是研讨未来科学的高级会议,这一届会议的主题是“光化学:化学反应及其飞秒尺度上的控制”)。现在,我们看到了这股潮流正源源而来,每年都不断地在*Nature*、*Science*等杂志上刻下了里程碑。

人们一直希望控制化学反应的方向和历程。早期的控制是被动的控制,即通过把握反应的宏观条件(如温度、压力等)或者选择适当的催化剂去实现。自从分子反应动力学发展之后,人们在分子的层次上对化学反应的认识进了一大步,于是希望能主动的控制化学反应的方向和进展。自从20世纪70年代以来,科学界曾作过多方面的尝试,人们希望通过激光选键或选(振动)模激发,去实现分子“剪裁”。人们还希望通过超短激光脉冲去“斩断”特定的化学键。虽然以上的方式都有成功的例子,但是都难以成为普遍的方法,对较大的多原子分子就更为困难。其中,一个最为严重的障碍是快速的分子内振动能重新分布(IVR, Intramolecular Vibrational Redistribution),可以快到只有几个振动周期,即 10^2 fs(几百飞秒)使原来精心设计的价键激发的选择性随之削弱乃至消失了。

20世纪90年代以来,出现了激光位相的量子相干控制化学反应模式。从某种意义上说,它把正在进行反应的分子看成是一个多体振子,其量子波包的边界条件受到激光相位的调制。这种控制模型回避了上述IVR的困扰。过去的10年里,量子相干控制反应的理论,实验和相应的激光技术都有长足的进展,始而原子或小分子,继而大分子;始而气相,继而凝聚相;始而设定波长,继而非设定波长;始而人

为选控相位,继而自洽选控相位;……果然,人们看到了一个个引人入胜的新实验,一串串发人深省的新成果,不断地引导着潮流前进。本文即对量子控制化学反应最重要的进展作一评述,并对未来的趋向作一臆测。

最初是Brumer和Shapiro在1986年提出了相干控制的设想^[1]:如果两个反应通道的初始本征态相同而终态又都湮没在同一组简并的连续态之中,则可通过控制相应的波函数的边界条件来调节这两个通道的比率,其办法就是调制激发到该连续态的激光的相位。

接着,他们提出了一个具体的研究对象。如果同时以单光子和三光子激发同一对分子的能级,通过改变这二束激光的相位差和相对强度,便可控制上能级即连续态的两个解离通道的分支比^[2,3](见图1(a))。有若干实验实现了这种单光子的相干控制,例如Gordon分别控制了HCl分子中激发态的布居, $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}^*$ 光解的产量以及HI电离成 HI^+ 和解离为 $\text{H} + \text{I}$ 的分支比^[4-6]等等。

1998年,Meshulach和Silberberg把由单光子和三光子两束激光的相干控制模式发展为一束超快激光的双光子激发模式^[7]。他们指出通过调节超快激光的光谱强度分布和位相分布,能使双光子跃迁几率发生变化(图1(b))。他们实现了通过调制激光相位,使得气相Cs原子由6s态向8s态激发的双光子激发几率发生很大的变化,由此而诱发出的荧光强度随相位角而作周期性的变化。

2001年,Gerber等人成功地把这种双光子激发的量子相干实验移植于溶液中的大分子(见图1(d)),他们把两种吸收光谱带在400 nm附近的不同

分子 DCM 和 $\text{Ru}(\text{dpp})_3^{2+}$ 都用 800 nm 的超快激光激发,同时改变激光相位,强度和频率,就能找出最有效的激发其中某一分子的条件,并从两分子发出

荧光的变化而辨别出来^[8].在溶液中实现量子控制具有深远的意义,它表明即使在凝聚相中(存在复杂而快速的弛豫过程),相干控制依然有效.

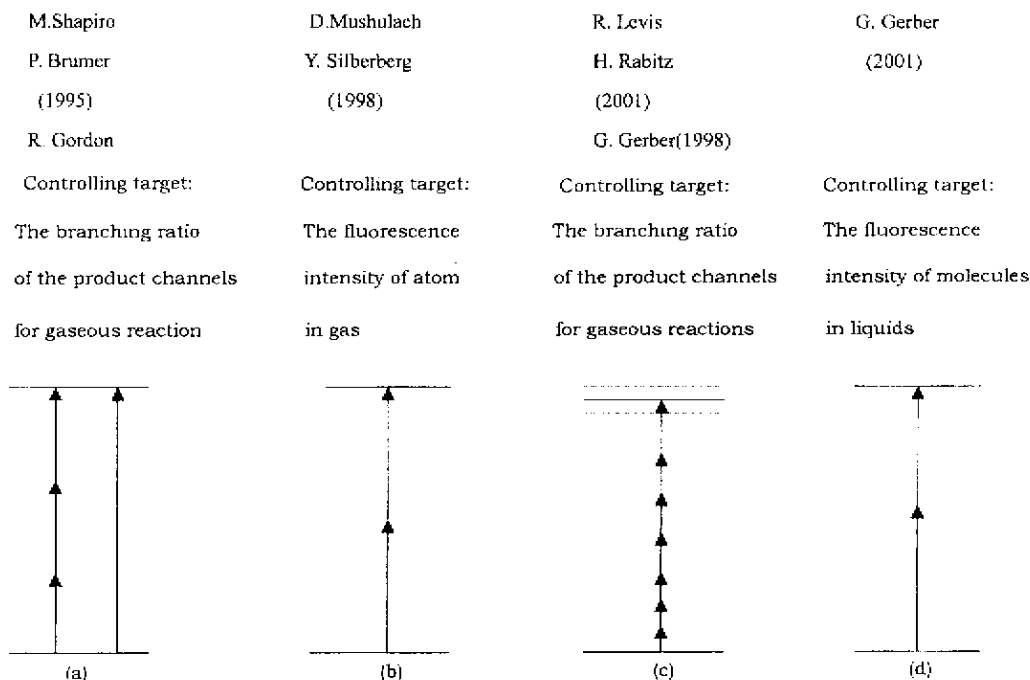


图 1 几种量子相干控制模型的示意图

Fig. 1 The scheme of the models of quantum coherent controlling

在 20 世纪末,又成功地实现了以超快强激光量子控制同一分子的不同反应方向的实验. Gerber 在 1998 年分别控制了 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ 以及 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ 的解离,可以获得最佳的激光位相,此时,产物 Fe^+ 或 CpFeCOCl^+ 的产量最高.与此相似,Levis 和 Rabitz 实现了 CH_3COCF_3 光解时 $\text{CF}_3^+/\text{CH}_3^+$ 的通道比最高的位相控制.在这些实验中,他们使用的是 800 nm、1 mJ、100 fs 的超短激光脉冲.波长这样长的激光并不能引起分子的双光子共振激发. Levis 和 Rabitz 对依然发生的量子干涉的解释是由于分子能级在强激光的外场作用下产生很大的 Stark 能级分裂,造成了上述多原分子的能级加宽(见图 1(c)).其结果是 800 nm 的激光总能引发某些共振多光子跃迁,对于这些跃迁,位相干涉又发生了作用.

在激光位相的控制技术方面,近来也有了很大的突破.早期采用的方法是当激光在气体介质中产生三倍频光时,调节气体的压力以改变三倍频光的相位.而近年都采用有由计算机程序控制的液晶空间光学调制器(SLM, Spatial Light Modulator)对色散后的激光光谱振幅(强度)和位相分布进行的控

制.该程序的指令信号是特定产物的强度信号.因此,这是一个通过“遗传”法自学习的过程,也是一个计算机自解薛定谔方程的过程.经过了一代代的遗传控制之后,最终稳定于一组最佳的振幅和相位参数,以保障最好的产物分支比.

值得一提的是过去十几年中 Rabitz 不断地发展一种适合于“剪裁”分子的最佳激光脉冲的理论,其最终目的是用这种激光脉冲操纵分子,使之最有效地进行特定的化学反应.现在,由于有了上述 SLM 装置,计算机可以通过反馈信号自己解出薛定谔方程,尽管人们并不知道解的参数.于是两种控制反应的理论体系,即量子相干控制理论和激光脉冲剪裁的理论逐渐融合在一起了.

虽然量子控制反应的大门越开越大,世界上有许多小组也正在尝试多种多样的量子控制,但是,要预测未来的发展却是很困难.在这里,仅仅提出几点设想,作为引玉的砖块吧.

第一,运用强激光场作量子控制的手段有很大的研究空间,从理论上说,Levis 和 Rabitz 提出的在强场中能级的 Stark 加宽效应只是一种解释而已.

在如此强的激光场(10^{13} W/cm²)下,分子的解离机理已经完全不同.例如我们认为它的化学键是被外场扯断,分子作为一个多体振子是在受交变的激光场作用下发生强迫振动而解离的.因此,激光场的相位能够直接影响这种解离.由于这种方法没有并激光波长的选择性,使得一般的分子都有可能受到强激光的控制,其前景将是很广阔的.

第二,至今尚未实现量子相干控制凝聚态化学反应,虽然 Gerber 分别实现了两个液相分子的双光子激发控制,但是,从严格意义上讲,还不是控制在同一个分子发生的两条平行反应通道.不言而喻,真正实现凝聚态的相干控制化学反应,前景将是光明的.

第三,界面反应的相干控制.催化剂是非主动控制化学反应的“大明星”,如果能在界面上实现化学反应的量子控制,甚至实现对传统催化反应的“相干光催化”,则是锦上添花之作.

总而言之,人们将会看到在新的世纪中,量子控制化学反应以及由此带动的新研究热点将会层出不穷,而且激荡人心.

参 考 文 献

- [1] Shapiro M , Brumer P. *J. Chem. Phys.* , 1986 , **84** : 4103
- [2] For review see Brumer P and Shapiro M in *Molecules in Laser Fields* , Ed. , Bandrauk A D. Dekker , New York , 1994.
- [3] Chan C K , Brumer P , Shapiro M. *J. Chem. Phys.* , 1991 , **94** : 2688
- [4] Park S M , Lu S P , Gordon J. *J. Chem. Phys.* , 1991 , **94** : 8622
- [5] Lu S P , Park S M , Xie Y , Gordon R J. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **96** : 6613
- [6] Kleiman V , Zhu L , Li X , Gordon R J. *J. Chem. Phys.* , 1995 , **102** : 5863
- [7] Meshulach D , Silberberg Y. *Nature* , 1998 , **369** : 239
- [8] Gerber G , *et al.* *Nature* , 2001 , **414** : 57

The Progress and Opportunities of the Quantum Coherent Controlling of Chemical Reactions

Kong Fanao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics , Institute of Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080)

Abstract The progress in the quantum coherent controlling of chemical reactions is briefly reviewed. The controlling was firstly realized by modulating the phasa angle between one-photon and three-photon excitation of some molecules. The fluorescence intensities of atom in gaseous phase or molecules in liquid phase , as well as the dissociation branching of molecules were also controlled by self-optimizing the phase and the amplitude of an ultrafast laser pules. Some new possible proppress of coherent control may appearin strong laser field , in condense phase or on catalyts.

Key words Quantum control , Chemical reaction , Coherent Control