

Лекция 3. Электронная когерентность

Характеристические времена колебательной и спиновой когерентности составляют 10^{-13} - 10^{-14} с и 10^{-7} - 10^{-9} с соответственно; они соответствуют динамической скорости колебательного и спинового движения. Новый уровень когерентной химии восходит к электронному когерентному движению.

Электронное движение гораздо быстрее, чем колебательное и спиновое; следовательно, чтобы приготовить электронный волновой пакет (ансамбль молекул, в которых электроны движутся синхронизованно, когерентно), нужно возбуждать движение электронов в молекулах очень короткими лазерными импульсами, с длительностью около 1 аттосекунды (10^{-18} с). Таких лазеров ещё нет, но есть основания полагать, что фемтосекундные импульсы, генерируемые титан-сапфировым лазером, имеют аттосекундную субструктуру. И тогда появляется возможность изолировать одиночные аттосекундные импульсы и создать ими электронный волновой пакет.

Впрочем, для некоторых электронных систем это можно уже делать на уровне сегодняшней фемтосекундной спектроскопии. Период орбитального движения электрона в атоме возрастает пропорционально n^3 , где n главное квантовое число; уже для электронов с $n = 10$ этот период попадает в фемтосекундный диапазон. Для ридберговских атомов, в которых n достигает сотни, это время ещё больше. Уже наблюдалась электронная когерентность волновых пакетов высоко возбуждённых ридберговских молекул CH_3I и CD_3I , но остаётся соблазн детектировать когерентное движение электронов в других системах (например, циркуляцию π -электронов в

бензольном кольце, орбитальное движение электронов в ридберговских атомах и др.).

Создание электронных волновых пакетов подразумевает также управление их динамикой. Например, в электронно-когерентном ансамбле молекул HD^+ , приготовленном коротким ионизирующим лазерным импульсом из HD , одиночный электрон осциллирует между ядрами H и D . Далее, вторым импульсом можно осуществлять когерентный контроль реакции диссоциации HD^+ – индуцировать распад HD^+ либо на $\text{H} + \text{D}^+$, либо на $\text{H}^+ + \text{D}$, в зависимости от того, в какой момент включается второй импульс. Первый канал открывается, когда электрон "сидит" на водороде, второй – когда он "сидит" на дейтерии. Это высший уровень когерентности в химии и его перспективы обсуждаются уже сегодня.