На правах рукописи

Задков Виктор Николаевич

Моделирование динамики и спектроскопических свойств лазерно-индуцированных переходов в многоатомных молекулах и многоуровневых атомах

Специальность 01.04.21 — лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва — 2008

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН Багаев Сергей Николаевич;

доктор физико-математических наук, профессор Саркисов Олег Михайлович;

доктор физико-математических наук, профессор Голубев Юрий Михайлович;

Ведущая организация: Институт спектроскопии РАН.

Защита состоится 19 февраля 2009 г. в 16^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, ул. Академика Хохлова, д. 1, стр. 62, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А.Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "____"_____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.001.31
кандидат физико-математических наук, доцент

Ильинова Т. М.

1. Общая характеристика работы

В настоящей диссертации приводятся результаты исследований автора, полученные в 1992–2008 гг. на физическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова. Диссертация содержит теоретический анализ и решение ряда ключевых проблем в области изучения динамики и спектроскопических свойств лазерно-индуцированных переходов в задачах молекулярной динамики многоатомных молекул и квантовой оптики простых атомных систем.

В работе разработан оригинальный подход для моделирования динамики изолированных лазерно-возбужденных многоатомных молекул (экспериментально эта ситуация описывает корректно, например, динамику фотовозбужденных многоатомных молекул в сверхзвуковой молекулярной струе), основанный на квазиклассическом моделировании процессов лазерного возбуждения и внутренней конверсии и молекулярно-динамическом моделировании динамики молекулы в возбужденном и основном электронных состояниях, которые задаются эмпирически с помощью метода молекулярной механики (ММ). Такой подход дает возможность детального анализа динамики молекулы в полном фазовом пространстве всех ее степеней свободы на всех стадиях от возбуждения до внутренней конверсии в основное электронное состояние и формирования конечных фотопродуктов. Он включает в себя также обобщение метода ММ для эмпирического задания потенциальных поверхностей основного и возбужденного электронных состояний многоатомных молекул, которое позволяет корректно описать не только их статические свойства, но и динамические характеристики. Теоретический анализ динамики фотоизомеризации многоатомной молекулы в полномерном фазовом пространстве всех ее степеней свободы выполнен на примере моделирования фотовозбуждения молекулы стильбена (72 колебательных степени свободы). Он показал, что динамика многоатомной молекулы определяется, как правило, не одним каналом реакции в возбужденном/основном состояниях, а комбинацией нескольких различных каналов, что делает невозможным корректное описание динамики многоатомной молекулы в терминах одной единственной реакционной координаты, как это часто делается при анализе экспериментальных данных.

Подход для моделирования динамики фотовозбужденной молекулы, разработанный нами, справедлив для случая изолированной многоатомной молекулы, однако во многих случаях практический интерес представляет изучение динамики *изотропного ансамбля молекул*, возбужденных лазерным излучением, и возможность *когерентного управления* динамикой этого ансамбля. Поэтому в нашей работе мы расссмотрели детально возможности лазерного когерентного контроля динамики изначально изотропного ансамбля молекул (в том числе и многоатомных) при высоких (вплоть до комнатных) температурах и предложили новый метод *лазерной селекции молекул по их ориентации* (ЛСО), который основан на лазерной селекции только тех молекул из ансамбля хаотически ориентированных молекул, чья ориентация совпадает с заданным направлением. Этот подансамбль молекул затем специальным образом “помечается” и далее только с ним производятся последующие действия. Эффективность ЛСО продемонстрирована на примере решения

таких актуальных проблем современной физики и химии, как ориентация молекул при высоких (вплоть до комнатных) температурах и лазерно-индуцированный абсолютный асимметричный синтез энантиомеров хиральных молекул из рацемической смеси.

Среди многоуровневых атомных систем существенный интерес в задачах квантовой оптики и физики квантовой информации представляет модель трехуровневого атома в т.н. Λ-конфигурации (рис. 2.6). Поскольку именно эта модель используется в задачах прецизионных измерений и в метрологии (например, магнитометрии и атомных стандартах частоты) первым делом необходимо обеспечить ясное понимание всех механизмов взаимодействия Λ-системы с возбуждающими лазерными и магнитными полями, а также формирование спектров флуоресценции и поглощения в деталях. Именно поэтому нами были детально исследованы спектральные характеристики Λ-системы и впервые показано, что за пределами приближения вращающихся волн при когерентном пленении населенности в системе ее резонансная флуоресценция не исчезает. Ее спектр состоит из двух мультиплетов, аналогичных триплету в спектре резонансной флуоресценции двухуровневого атома, расположенных на частотах электронных переходов, и двух новых мультиплетов, расположенных на частотах четырехфотонных процессов с участием возбуждающих световых полей. Качественно новым элементом расчета, позволяющим выявить важные особенности крыльев спектра флуоресценции и поведения коэффициента поглощения вблизи лазерных частот, является также учет нелоренцевского вклада. Эта модель была расширена на случай любого многоуровневого атома, возбуждаемого произвольной конфигурацией статических и лазерных полей. Последующее компьютерное моделирование спектров когерентных темных резонансов в атомах Cs и Sm показало прекрасное совпадение теории с экспериментом *без использования каких либо подгоночных параметров*. В качестве альтернативы традиционной спектроскопии когерентных темных резонансов с применением рамановской лазерной накачки, нами была также разработана теория частотно-модуляционной спектроскопии когерентных темных резонансов. В последней, вместо рамановской накачки Λ-системы с помощью двух резонансных с дипольными переходами в атоме лазерных полей используется одно лазерное поле, модулированное по частоте. При этом его частотные компоненты при соответствующей частоте модуляции обеспечивают рамановскую накачку системы.

Далее, Λ-системы были нами изучены для целей квантовой оптики и квантовой информатики как системы для генерации радиационно-стабильных максимально перепутанных состояний. Был разработан ряд новых методов создания таких состояний с помощью резонансного диполь-дипольного взаимодействия двух атомов в Λ-конфигурации. Кроме того, в работе предложен ряд адекватных мер квантовой информации (когерентная и совместимая) и рассмотрена общая информационная модель эксперимента в области квантовой физики. В качестве примера, квантово-информационный анализ выполнен для Λ-системы, взаимодействующей с внешним полем, и для задач квантовой криптографии (КК). Из анализа эффективности работы существующих протоколов КК получены новые протоколы с непрерывным алфавитом и в многомерном пространстве.

1.1. Актуальность темы

Число работ, посвященных изучению лазерно-индуцированной молекулярной динамики за последние десятилетия сильно возрасло, особенно в связи с развитием технологии генерации коротких (пико-, фемто-, а в последние годы и атто-секундных) лазерных импульсов в широком диапазоне длин волн. Эксперименты с такими импульсами делают возможным детальную спектрохронографию (по выражению С.А.Ахманова) процессов лазерного возбуждения и динамики молекул. Однако, несмотря на имеющиеся данные большого числа экспериментов, механизмы, например реакции фотоизомеризации больших молекул, все еще остаются в большой степени неизученными. Говоря о компьютерном моделировании таких процессов надо иметь в виду, что это исключительно сложная и ресурсоемкая задача, поскольку чем больше молекула, тем больше степеней свободы мы должны учесть при моделировании. Надо отметить, что моделирование лазерно-индуцированной динамики многоатомных молекул методами квантовой химии крайне затруднено и по сей день. Именно поэтому актуальной является разработка такого метода моделирования динамики фотовозбужденных молекул, который позволял бы использовать данные расчетов квантовой химии для потенциальных поверхностей электронных состояний молекулы, либо более простой способ параметрического задания этих поверхностей с последующим применением метода типа молекулярной динамики или распространения квантовых волновых пакетов для расчета динамики молекулы. При этом расчет фотовозбуждения и последующей внутренней конверсии в основное электронное состояние должен проводиться квантово-механически. **Разработке адекватного метода для моделирования динамики лазерно-возбужденных многоатомных молекул и его применению для анализа процесса фотоизомеризации на примере молекулы стильбена посвящена часть I диссертации.**

Лазерное управление динамикой молекул, является одним из интенсивно развивающихся направлений современной лазерной физики. Для управления динамикой изотропных молекулярных ансамблей обычно сначала нарушают изначальную симметрию ансамбля и упорядочивают ориентацию молекул, затем осуществляют контроль внутримолекулярной динамики. При этом вся специфика управления изначально изотропным ансамблем сводится к отысканию эффективного способа упорядочения молекул. К сожалению, все существующие способы лазерного упорядочения молекул не позволяют ориентировать молекулы. Несмотря на многочисленные попытки решить проблему лазерно-индуцированной ориентации молекул, она все еще далека от своего разрешения. Существенной проблемой всех этих методов является необходимость предварительного понижения вращательной температуры молекул до нескольких кельвин. Открытым вопросом также является и проблема динамической ориентации неполярных молекул. Кроме того, реализации многих из предложенных схем препятствуют значительные технические сложности генерации лазерного излучения с необходимыми параметрами. **Предложенные нами новые методы лазерной ориентации изотропного молекулярного ансамбля, работоспособные при комнатных температурах, проанализированы в части II диссертации.**

Проблема лазерного абсолютного асимметричного синтеза (ААС), т.е. получения хи-

рально чистых молекулярных соединений из ахиральных или рацемических реактивов заслуживает отдельного внимания. Дело в том, что "левые" и "правые" формы вещества (энантиомеры) имеют одинаковые физические и химические свойства (за исключением симметрии). Поэтому в неживой природе хиральные молекулы представлены в равных пропорциях, т.е. в виде *рацемической* смеси. В то же время, практически все биологические полимеры существуют и воспроизводятся в живой природе с одним и тем же знаком хиральности. Поэтому контроль хирального состава вещества и получение чистых энантиомеров представляют огромный интерес в науках о жизни и являются ключевой проблемой для приложений в химии, медицине, биологии и фармакологии. С точки зрения лазерного когерентного контроля динамики изотропных молекулярных ансамблей проблема ААС также занимает особое место и представляет фундаментальный интерес. Дело в том, что в данном случае проблема управления усложняется тем, что исходное состояние обладает как пространственной симметрией распределения молекул по вращательным координатам, так и внутримолекулярной "хиральной" симметрией. В результате разработка сценария ААС требует рассмотрения обеих симметрий с единых позиций и представляет собой нетривиальную комплексную задачу. **Детальный симметрийный анализ проблемы ААС и новый сценарий лазерного ААС, работоспособный при комнатных температурах, также рассмотрены нами в части II диссертации.**

В частях III–IV диссертации и в Приложении рассмотрен ряд задач квантовой оптики и квантовой информации, из которых наиболее фундаментальной является задача взаимодействия электромагнитного поля с атомом. Известно, что многоуровневые атомы проявляют здесь существенно более широкий спектр эффектов, чем двухуровневые атомы (ДА), за счет индуцированной полем когерентности между атомными состояниями и квантовой интерференции. Трехуровневые системы, реализуемые в $\Lambda-$, $\Xi-$ и $V-$ конфигурациях, играют важную роль для изучения этих эффектов, являясь промежуточными по сложности между ДА и многоуровневыми атомами. В них наблюдается целый ряд новых эффектов, из которых когерентное пленение населенности (КПН) является одним из самых интригующих явлений, интенсивно исследовавшихся экспериментально и теоретически. Благодаря исключительно малой ширине резонансов КПН (для цезия, например, около 10 кГц в чистых парах и около 50 Гц в ячейке с буферным газом) они нашли широкое применение в различных прецизионных спектроскопических приложениях, таких как метрология и магнетометрия, а также в высокочувствительных лазерных интерферометрах для регистрации гравитационных волн. Дополнительные возможности использования сильной нелинейности при КПН открывают перспективы сверхглубокого охлаждения атомов и оптической бистабильности. Все эти приложения требуют ясного понимания механизмов взаимодействия Λ-системы с возбуждающими лазерными и магнитными полями, а также формирования спектров флуоресценции и поглощения в деталях. Кроме того, анализ экспериментальных спектров резонансов КПН приводит к новым существенным проблемам с их теоретическим описанием и/или компьютерным моделированием, поскольку при наложении магнитного поля (полей) такие атомы как Cs, Rb, Sm и др. представляют из себя исключительно сложную для анализа многоуровневую

систему связанных уровней, что в реальных условиях делает ее аналитический анализ невозможным. **Соответствующий анализ взаимодействия модельной Λ-системы и реального атома (как аналитический, так и компьютерный) дан в части III диссертации.**

В части IV и в Приложении рассматриваются задачи квантовой оптики и квантовой информации, так или иначе связанные с т.н. *квантовыми перепутанными состояниями*. Перепутанным (entangled) состоянием составной квантовой системы Q называется такое чистое состояние, волновую функцию которого невозможно представить в виде тензорного произведения волновых функций, составляющих систему. Перепутанные квантовые состояния являются в последние годы исключительно востребованным ресурсом в таких областях физики как квантовая информация, квантовые вычисления и квантовая оптика. Существенным недостатком традиционного источника перепутанных состояний (параметрических генераторов света в вырожденном режиме) является случайность самого процесса генерации, а также невозможность хранить созданные фотонные пары в течение долгого времени для последующего использования. Поэтому в последнее время интенсивно исследуются методы создания перепутанных состояний *атомов*. Уже предложены самые различные подходы: от наблюдения за радиационным распадом атомов до контролируемых ультрахолодных столкновений и диссоциации диатомов. При этом особый практический интерес представляют схемы, в которых перепутанные состояния создаются в строго определенное время путем проведения некоторой процедуры "перепутывания" внутренних состояний атомов. Такие "детерминистские" методы, к тому же, легко обобщаются в процедуры проведения квантовых логических операций — кирпичиков квантово-логических вычислений в квантовых компьютерах. **Часть IV диссертации как раз и посвящена разработке новых "детерминистских" методов создания перепутанных состояний двух атомов с помощью лазерного поля и резонансного диполь-дипольного взаимодействия.**

Проблема генерации квантовых перепутанных состояний и сами эти состояния, как уже говорилось выше, напрямую связаны с такой областью физики как квантовая информация, которая является достаточно новой и не до конца сформированной областью квантовой физики. Поэтому в ней все еще достаточно много фундаментальных нерешенных задач и открытых вопросов. Один из них — это проблема выбора адекватной количественной меры квантовой информации и выявление её возможной роли в физике на основе анализа моделей квантовых систем. Другой — создание прототипа квантово-информационной модели физического эксперимента в области квантовой физики, которая бы позволила применять квантово-информационный анализ для анализа эффективности работы квантовых систем и алгоритмов. **Решение этих проблем приведено в Приложении.**

1.2. Основные цели работы

При моделировании динамики и спектроскопических свойств лазерно-индуцированных переходов в задачах молекулярной динамики многоатомных молекул и квантовой опти-

ки простых атомных систем существует ряд ключевых вопросов и моментов, ответы на которые или прояснение которых в результате исследований, представленных в данной работе, и являются основной целью диссертации. Они перечислены ниже.

1. *Насколько важен учет многомерности фазового пространства многоатомной молекулы (большого числа ее степеней свободы) для описания процесса ее лазерного возбуждения и последующей динамики? Разработка метода моделирования динамики фотовозбужденных молекул в полномерном фазовом пространстве этих молекул.*

   Ответ на этот вопрос дан в части I диссертации на примере моделирования процесса фотоизомеризации многоатомной молекулы стильбена (26 атомов) в полном фазовом пространстве ее степеней свободы. Там же описан предложенный нами метод моделирования как процесса лазерного возбуждения, так и процессов динамики в возбужденном электронном состоянии, внутренней конверсии в основное электронное состояние и динамику в нем, с учетом всех степеней свободы молекул.

2. *Разработка эффективных методов лазерного когерентного контроля динамики изначально изотропного ансамбля молекул (в том числе и многоатомных) при высоких (вплоть до комнатных) температурах.*

   Во II-й части диссертации нами предложен новый метод когерентного лазерного контроля управления динамикой изначально изотропного молекулярного ансамбля. Его эффективность продемонстрирована на примере решения таких актуальных проблем современной физики и химии, как ориентация молекул при высоких (вплоть до комнатных) температурах и лазерно-индуцированный абсолютный асимметричный синтез энантиомеров хиральных молекул из рацемической смеси.

3. *Детальный теоретический анализ и компьютерное моделирование спектров когерентных темных резонансов многоуровневых атомов, полученных методами прецизионной спектроскопии как в случае взаимодействия Λ-системы с двумя монохроматическими полями, так и в случае взаимодействия с ЧМ полем.*

   Детальный анализ спектроскопических свойств трехуровневых атомов в Λ-конфигурации дан в части III диссертации, где нами впервые предсказана структура спектра за пределами приближения вращающихся волн, а также детально проанализировано формирование нелоренцевского вклада в спектры. Эта модель расширена нами на случай любого многоуровневого атома (на примере атомов Cs и Sm), возбуждаемого любой конфигурацией статических и лазерных полей.

4. *Анализ возможности использования атомных систем в Λ-конфигурации для создания лазерно-индуцированных радиационно-стабильных квантовых перепутанных состояний.*

   В части IV диссертации предложен и детально проанализирован ряд лазерно-инду-

цированных методов генерации радиационно-стабильных перепутанных состояний в трехуровневых атомах.

5. *Выработка адекватных мер квантовой информации и квантово-информационный анализ экспериментов в области квантовой физики.*

   В Приложении к диссертации предложен ряд адекватных мер квантовой информации (когерентная и совместимая), а также рассмотрена общая информационная модель эксперимента в области квантовой физики. Конкретные примеры квантово-информационного анализа выполнены для Λ-системы, взаимодействующей с внешним полем, и для задач квантовой криптографии.

1.3. Научная новизна работы

1. Метод молекулярной механики для эмпирического задания параметров потенциальных поверхностей основного и первого возбужденного электронных состояний многоатомной молекулы, который правильно воспроизводит статические характеристики молекулы, был впервые обобщен нами на моделирование ее динамических характеристик (таких как времена релаксации, межмодового перераспределения энергии возбуждения, изомеризации и т.п.) в обоих состояниях.

2. Нами впервые был выполнен теоретический анализ динамики фотоизомеризации многоатомной молекулы в полномерном фазовом пространстве всех ее степеней свободы на примере молекулы стильбена (72 колебательных степени свободы), который показал, что динамика многоатомной молекулы определяется, как правило, не одним каналом реакции в возбужденном/основном состояниях, а комбинацией нескольких различных каналов, что делает невозможным корректное описание динамики многоатомной молекулы в терминах одной единственной реакционной координаты, как это часто (неверно) делается при анализе экспериментальных данных.

3. Разработан оригинальный подход, который был назван лазерной селекцией молекул по их ориентации (ЛСО), являющийся альтернативой лазерной ориентации молекул для широкого круга задач, в которых динамика зависит от характера возбуждения молекулы. На его основе нами впервые был предложен метод лазерно-индуцированной ориентации молекул, работоспособный при комнатных температурах. Показана возможность его использования для генерации коротких импульсов терагерцового диапазона частот. Предложен новый способ получения данных о вращательных свойствах молекулы в основном и возбуждённом электронном состояниях путём анализа спектров таких импульсов.

4. При рассмотрении проблемы лазерного ААС энантиомеров хиральных молекул из изначально рацемической смеси получен набор 6-ти универсальных условий управляемости хиральным молекул с помощью лазерного электродипольного воздействия.

При этом впервые сформулированы условия осуществимости лазерного ААС в макроскопическом объёме реагентов.

5. С использованием модифицированного метода ЛСО нами впервые теоретически продемонстрирована возможность лазерного возбуждения осуществления ААС стабильных хиральных молекул (на примере молекул SiHNaClF) при комнатных температурах в макроскопическом объёме реагентов. Определены соответствующие параметры лазерных полей.

6. Анализ спектральных характеристик Λ-системы, возбужденной двумя резонансными световыми полями, за пределами приближения вращающихся волн показал, что при когерентном пленении населенности в системе ее резонансная флуоресценция не исчезает. Ее спектр состоит из двух мультиплетов, аналогичных триплету в спектре резонансной флуоресценции двухуровневого атома, расположенных на частотах электронных переходов, и двух новых мультиплетов, расположенных на частотах четырехфотонных процессов с участием возбуждающих световых полей. Качественно новым элементом расчета, позволяющим выявить важные особенности крыльев спектра флуоресценции и поведения коэффициента поглощения вблизи лазерных частот, является также учет нелоренцевского вклада.

7. Впервые разработана теория ЧМ-спектроскопии когерентных темных резонансов. Показано, что при наличии модуляции в спектре формируются дополнительные резонансы КПН на частотах, кратных частоте модуляции, т.е. резонанс формируется, когда межмодовое расстояние равно зеемановскому расщеплению основного состояния, интенсивность разных резонансов различна и определяется аргументами функции Бесселя $J_n(M)$, задающими амплитуды частотных гармоник.

8. Разработаны новые методы создания радиационно-стабильных максимально перепутанных состояний двух атомов с помощью резонансного диполь-дипольного взаимодействия для случая трехуровневых атомов в Λ-конфигурации.

9. Предложена наиболее общая классификация типов квантовой информации, основанная на совместимости/несовместимости состояний входа и выхода квантового канала и подразделяющая с этой точки зрения все возможные типы информации на *классическую, полуклассическую, когерентную* и *совместимую*. Выполнен квантовоинформационный анализ (с использованием совместимой квантовой информации) эффективности работы существующих протоколов квантовой криптографии (КК) и предложены новые протоколы КК с непрерывным алфавитом и в многомерном пространстве.

1.4. Научная и практическая ценность работы

1. Разработанный нами оригинальный подход для моделирования динамики фотоизомеризации многоатомных молекул, может быть успешно использован для модели-

рования лазерно-индуцированной динамики произвольных многоатомных молекул. Он легко обобщается (как показано в работах других авторов, использовавших наш подход) на моделирование динамики фотовозбужденных молекул, адсорбированных на поверхности, в газе, в аэрозолях и в жидкости. Кроме того, он может быть адаптирован для моделирования задач фотодиссоциации и т.п.

2. Предложенное нами обобщение метода молекулярной механики для эмпирического задания потенциальных поверхностей основного и возбужденного электронных состояний многоатомных молекул позволяет корректно описать не только их статические свойства, но и динамические характеристики, что делает этот метод незаменимым по простоте для моделирования динамики больших молекул.

3. Предложенные схемы ЛСО молекул существенно расширяют возможности по управлению динамикой молекул при высоких температурах и представляют интерес для широкого спектра приложений, включающего разнообразные спектроскопические и стереохимические задачи по анализу молекулярной структуры, исследованию и контролю внутримолекулярной динамики динамики и динамики химических реакций, процессов ионизации и диссоциации, ряд приложений в лазерной физике, таких как генерация высоких гармоник, терагерцового излучения, и множества других задач — от нанолитографии до реализации квантовых логических устройств.

4. Полученный набор универсальных условий управляемости хиральным состоянием молекул является мощным инструментом для разработки сценариев лазерного ААС практически любых хиральных молекул.

5. Разработанный сценарий селективного фоторазрушения энантиомеров, работоспособный при комнатных температурах и применимый к макроскопическому объёму реагентов, представляет значительный интерес для создания технологии лазерного ААС.

6. Представленная в работе теоретическая модель для описания КПН в многоуровневых системах, позволяющая производить расчеты любых спектроскопических характеристик КПН с использованием минимального набора входных параметров (без их подгонки), может быть использована для расчета спектров КПН многоуровневых атомов любой сложности и при любых схемах приложенных внешних лазерных и магнитных полей.

7. Разработанная модель ЧМ-спектроскопии когерентных темных резонансов представляет интерес для таких приложений как магнетометрия, метрология и др.

8. Предложенные нами методы генерации радиационно-стабильных максимально перепутанных состояний в трехуровневых атомах в Λ-конфигурации могут быть использованы в экспериментах по инженерии квантовых состояний в ионных или дипольных ловушках уже в течение ближайших нескольких лет.

9. Разработанная нами общая информационная схема эксперимента в области квантовой физики и ее математическая структура позволяет использовать ее для анализа *информационной эффективности* эксперимента. Предложенные нами в результате такого анализа протоколы КК обеспечивают больший уровень помехозащищенности, чем другие существующие ныне протоколы, и могут быть реализованы в реальных системах КК.

1.5. Защищаемые положения

1. Методика моделирования динамики лазерно-индуцированной изомеризации многоатомных молекул, адекватно воспроизводящая динамику молекулы в полном фазовом пространстве ее степеней свободы на всех стадиях от возбуждения до внутренней конверсии в основное электронное состояние и формирования конечных фотопродуктов.

2. Динамика многоатомной молекулы определяется, как правило, комбинацией нескольких различных каналов реакции в возбужденном/основном электронных состояниях, что отличается от традиционного рассмотрения в рамках одной реакционной координаты.

3. Метод лазерной селекции молекул по их ориентации, основанный на селекции только тех молекул из ансамбля хаотически ориентированных молекул, чья ориентация совпадает с заданным направлением, позволяет осуществлять послеимпульсную ориентацию молекул при высоких (вплоть до комнатных) температурах. В случае полярных молекул такая ориентация приводит к возникновению импульсного излучения терагерцового диапазона.

4. Набор условий выбора схемы возбуждения и параметров лазерного воздействия, позволяющих разрабатывать новые и проверять работоспособность существующих сценариев лазерного асимметричного синтеза. Разработанный с использованием этого набора условий новый метод лазерного асимметричного синтеза стабильных хиральных молекул в изотропной рацемической смеси в макроскопическом объёме реагентов при комнатных температурах.

5. Спектр атомной Λ-системы, возбужденной двумя резонансными световыми полями, состоит из двух мультиплетов, аналогичных триплету в спектре резонансной флуоресценции двухуровневого атома, расположенных на частотах электронных переходов, и двух новых мультиплетов, расположенных на частотах четырехфотонных процессов с участием возбуждающих световых полей. Поведение крыльев спектра флуоресценции и коэффициента поглощения вблизи лазерных частот определяется, в существенной степени, нелоренцевским вкладом.

6. Теория частотно-модуляционной спектроскопии когерентных темных резонансов, позволяющая рассчитывать как аналитически (для случая простых атомных систем),

так и численно спектры когерентных темных резонансов (флуоресценции и поглощения) при использовании одного лазерного поля, модулированного по частоте, для возбуждения исследуемых атомов.

7. Новые лазерные методы создания радиационно-стабильных максимально перепутанных состояний двух атомов в Λ-конфигурации, взаимодействующих посредством резонансного диполь-дипольного взаимодействия.

1.6. Личный вклад автора

Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственно участии. Автор осуществлял выбор направлений и объекты исследований, постановку задач, принципы построения моделей и проведения компьютерных экспериментов. Это имеет место и в отношении совместных работ с безвременно ушедшим от нас Б.А.Гришаниным, который выполнил в них аналитический анализ моделей и которому принадлежит приоритет в области разработки мер квантовой информации и современной теории квантовых измерений. Результаты физических экспериментов по спектроскопии когерентных темных резонансов получены в совместных работах с авторами соответствующих экспериментальных групп.

1.7. Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на множестве Всесоюзных, национальных и Международных конференциях, симпозиумах, семинарах и рабочих совещаниях, включая международные конференции по когерентной и нелинейной оптике (ICONO'07, Минск; ICONO'05, С.-Петербург; ICONO'01, Минск; ICONO'98, Москва; ICONO'95, С.-Петербург; ICONO'91, Ленинград), Международные конференции по применению лазеров в науках о жизни (LALS'07, Москва; LALS'02, Вильнюс; LALS'00, Токио; LALS'98, Братислава; LALS'96, Йена; LALS'94, Минск; LALS'92, Ювaскила; LALS'90, Москва), Международные конференции по лазерной физике (LPHYS'07, Леон; LPHYS'98, Прага; LPHYS'96, Москва), Международные симпозиумы по современным проблемам лазерной физики (MPLP'00, MPLP'04 и MPLP'08, Новосибирск), Международные конференции по квантовой электронике (IQEC'02, Москва; IQEC'00, Ницца; IQEC'94, Балтимор; IQEC'92, Вена), Европейские конференции по квантовой электронике (EQEC'98, Глазго; EQEC'94, Амстердам), Международные конференции по квантовой электронике и лазерам (QELS'99, Балтимор), конференции по лазерам и электрооптике региона Пасифик Рим (CLEO/PR'03, Тайпей), Международные конференции по сверхбыстрым процессам в спектроскопии (UPS 93, Вильнюс; UPS'91, Байройт), Международные конференции по квантовой оптике (ICQO 06, ICQO'04, ICQO'02, ICQO 2000, Минск), Европейские конференции по нелинейной оптической спектроскопии (ECONOS'06, Смоленице; ECONOS'02, Виллиген), Германо-Российские симпозиумы по лазерной физике (GRLS'08, Любек, Гамбург; RGLS'05, Н. Новгород; GRLS'00, Владимир, Суздаль; GRLS'98, Мюнхен; RGLS'97, Новосибирск; GRLS'96, Кас-

сель), Французско-Российские симпозиумы по лазерной физике (FRLS'05, Ница; RFLS'03, Москва; RFLS'01, Владимир, Суздаль; FRLS'99, ЛеЗуш), Тайваньско-Российский симпозиум по нелинейной оптике и фотонике (Москва, 2008), Международную конференцию по когерентному контролю и фундаментальным процессам в оптике и рентгеновской оптике (Н. Новгород, 2006), Международную школу НАТО по физике и компьютерам (Корсика, 2005), Международные симпозиумы по квантовой информатике (Звенигород, 2005, 2002), Международную конференцию по корреляционной оптике (Черновцы, 2005), Российско-Финский симпозиум по лазерам и фотонике (Кайяни, 2005), Международную конференцию по квантовой информатике (Москва, 2005), Европейское рабочее совещание по оптическим параметрическим процессам и периодическим структурам (Вильнюс, 2004), Международную конференцию Оптика-2003 (С.Петербург, 2003), 304-й Хераус семинар по элементарным квантовым процессорам (Бэд Хонеф, 2003), Международную конференцию по микро- и наноэлектронике (Звенигород, 2003), Международную конференцию по лазерам и лазерно-информационным технологиям (ILLA'03, Смолян, 2003), конференцию по квантовой связи и квантовому имиджингу (Сан Диего, 2003), Международные конференции по сжатым состояниям и соотношению неопределенностей (ICSSUR 2003, Пуэбла; ICSSUR'01, Бостон), Международную конференцию по лазерной физике и приложениям (LPA'03, Минск), Международную конференцию по лазерной оптике (LO'03, С.Петербург), IV Адриатическую исследовательскую конференцию по квантовой интерферометрии (Триест, 2002), Корейско-Российский симпозиум по высоким оптическим технологиям и их применениям (Сеул, 2002); Национальный симпозиум по нелинейной динамике и квантовой обработке информации (Н. Новгород, 2001), Европейские КАРС симпозиумы (ECW'01, Лунд; ECW'00, Москва), Международный симпозиум по квантовой вероятности и парадоксам века квантовой физики (Ноттингхам, 2000), Европейскую исследовательскую конференцию по квантовой оптике (Палма де Майорка, 2000), Шведско-Российский симпозиум по квантовому перепутыванию (С.Петербург, 2000), I-е Всесоюзное совещание по квантовым вычислениям и квантовым компьютерам (Москва, 1999), Чешско-Израельско-Немецкий симпозиум по динамическим проуессам в конденсированных молекулярных системах (Прага, 1997), Международную конференцию по квантовым молекулярным наукам (Бонн, 1997), 17-й Международный конгресс по оптике для науки и новых технологий (Тайджон, 1996), 5-ю Международную конференцию по быстрым элементарным процессам в химических и биологических системах (Лиль, 1995), Международный симпозиум по квантовой связи и измерениям (Ноттингхам, 1994) и др.

Всего по материалам диссертации было сделано свыше 120 докладов, из которых 6 —пленарных, 42 — приглашенных, 31 — регулярных устных, и более 30 — постеров.

Автор докладывал результаты работы на научных семинарах кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ (неоднократно в течение последних 20 лет), кафедры органической химии химического факультета МГУ (2007), кафедры физики колебаний (2003, 1999), Института химической физики РАН (2007, 1999), физическом семинаре Бауманского технического университета (1999), общегородском семинаре

по квантовой оптике С. Петербурга (2002), общегородском семинаре по квантовой оптике г. Москвы (2004, 2002), Центре аэрокосмических исследований (ONERA, Франция, 2008), физическом факультете университета г. Сиены (2004), физическом факультете университета Фрайбурга (Швейцария, 2004), химическом факультете Тель-Авивского университета (Израиль, 1997), химическом факультете Вайцмановского института (Израиль, 1997), институте Квантовой Оптики Макса Планка (Гархинг, 1997), институте прикладной физики университета г. Бонн (Германия, 1997), физической лаборатории NTT (Япония, 1999), химическом факультете университета Васеда (Япония, 1999), физическом факультете Колумбийского университета (США, 1999, 2003), совместном семинаре химического и физического факультетов Брауновского университета (Провиденс, США, 2001), Центре по исследованиям в области лазеров и электрооптике (Орландо, США, 1991, 2003) и др.

Помимо этого, результаты исследований настоящей диссертации были доложены в ряде лекций и коротких курсов, прочитанных автором, а именно, на серии летних Школ по квантовой оптике (Бонн, Германия, 1999, 2000, 2001), Международном симпозиуме по квантовой информатике (Звенигород, 2002), Национальной конференции по микро- и наноэлектронике (Звенигород, 2001) и 17-й Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (ICONO'01, Минск).

1.8. Публикация результатов работы

Материалы диссертации опубликованы в 143 публикациях. Основные результаты опубликованы в 60 работах (см. список основных публикаций), 42 из которых — в ведущих национальных и зурубежных рецензируемых журналах.

1.9. Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех частей, приложения, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 415 страниц текста, включая 89 рисунков и 13 таблиц. Список литературы содержит 377 наименований.

2. Краткое содержание диссертации

Во введении (Глава 1) обсуждаются актуальность темы исследования, приводятся цели, научная новизна, практическая ценность работы и защищаемые положения, дается краткая аннотация содержимого разделов диссертации.

Часть I посвящена детальному исследованию динамики фотоизомеризации изолированной молекулы стильбена (рис. 2.1). Надо отметить, что наша модель для конструирования потенциальных поверхностей основного и первого возбужденных электронных состояний и совместное использование классического метода молекулярно-динамического моделирования динамики молекул с квазиклассическими методами описания как процес-

сов начального возбуждения молекулы коротким лазерным импульсом, так и динамики внутренней конверсии из возбужденного в основное состояние, являются, на наш взгляд, достаточно общими инструментами для изучения динамики многоатомных молекул, позволяя простыми средствами получить достаточно реальную картину динамики молекулы в многомерном фазовом пространстве, что является принципиально важным, как показано в диссертации, для корректного анализа экспериментальных данных.

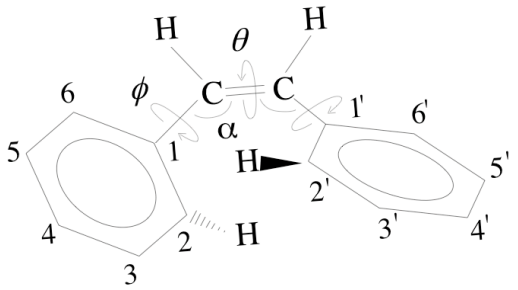

Рис. 2.1: Структура молекулы цис-стильбена.

Во введении дан обзор проблемы динамики лазерно-возбужденных многоатомных молекул и приведены основные подходы, используемые при моделировании таких систем.

В главе 2 детально описан метод конструирования общей для основного и первого возбужденного электронных состояний стильбена потенциальных поверхностей, исходя из простых физических соображений о природе химических связей. Параметры сконструированного потенциала должны быть переносимы с основного на возбужденное состояние. Поэтому мы используем метод молекулярной механики (ММ) [Burkert U., Allinger N. L., Molecular Mechanics. ACS Vol. 177: Washington, 1982], который обеспечивает задание силового поля молекулы в терминах внутренних координат, т.е., длин химических связей, валентных и торсионных углов и межатомных расстояний между атомами, не связанных химическими связями. ММ потенциал не является силовым полем в системе нормальных координат, а суммой различных вкладов в потенциальную энергию молекулы с параметрами, которые переносимы с основного на возбужденное состояние. Важно, что такой ММ потенциал может использоваться для моделирования динамики молекулы при достаточно больших отклонениях от ее равновесной конфигурации.

Параметры для конструирования потенциальных поверхностей, получены нами из нескольких источников: (i) из анализа расчетных и экспериментальных спектров высокого разрешения, включая подгонку положений и относительных амплитуд спектральных линий, доступных для цис-стильбена и 1,2-дифенилциклобутана (аналог цис-стильбена); (ii) воспроизведения экспериментально измеренных времен жизни возбужденного состояния для цис- и транс-стильбена при моделировании фотовозбуждения стильбена; (iii) данных о структуре стильбена, полученных из теории и эксперимента; (iv) стандартной ММ3 параметризации колебательных степеней свободы, которые не могут быть напрямую измерены в эксперименте.

Хотя применение метода ММ для изучения динамики молекул и не описано в литературе, его идеология здесь расширена нами на использование простейшей параметризации

для задания потенциальных поверхностей основного и возбужденного состояний молекулы путем суммирования различных вкладов в потенциальную энергию. Мы также учитываем дополнительно эффект формирования химической связи между атомами C_2 и $C_{2'}$ (рис. 2.1), который позволяет корректно описать реакцию фотовозбуждения с последующим формированием дигидрофенантрена (DHP). Как показывают результаты нашего моделирования динамики молекулы, этот подход работает достаточно хорошо.

Суммарный потенциал имеет вид:

$$U(\mathbf{r_1}, \ldots, \mathbf{r_N}) = U_\mathrm{s} + U_\mathrm{b} + U_\mathrm{tor} + U_\mathrm{vw} + U_{\mathrm{C_2C'_2}},$$

где U_s, U_b, U_tor и U_vw — вклады за счет изменения длины химических связей, валентных углов, торсионного угла и межатомного Ван-дер-Ваальсова взаимодействия атомов, не связанных химической связью, соответственно; $U_{\mathrm{C_2C_{2'}}}$ — потенциал связи между атомами C_2 и $C_{2'}$, отвечающий за реакцию фотоциклизации.

Для изучения динамики молекулы нами используется метод молекулярной динамики (МД), который позволяет рассчитать динамику молекулы как в основном, так и в возбужденном состояниях (но не процесс лазерного возбуждения и конверсии в основное состояние). Для этого необходимо задать набор начальных состояний в возбужденном электронном состоянии после возбуждения молекулы, для чего используется квазиклассический метод расчета процесса фотовозбуждения молекулы коротким лазерным импульсом при заданной (ненулевой) температуре, детально описанный в этой главе. Полученный таким образом набор начальных условий используется для расчета набора МД траекторий на эмпирически заданных потенциальных поверхностях.

В главе 3 детально описаны как процесс, так и результаты моделирования динамики стильбена в возбужденном электронном состоянии. При этом динамика изолированной молекулы цис-стильбена в возбужденном состоянии моделировалась с использованием ансамбля классических траекторий. Начальные значения для вычисления траекторий выбирались таким образом, чтобы точно отразить структуру квантового состояния, формируемого при фотовозбуждении колебательно холодной молекулы при помощи сверхкороткого лазерного импульса длительностью 100 фс и энергией, превышающей энергию возбужденного состояния в точке возбуждения на 4000 $\mathrm{см}^{-1}$. Начальные условия генерировались для 300 МД-траекторий с учетом делокализации волнового пакета в процессе возбуждения лазерным импульсом.

Детальное исследование динамики фотовозбужденной молекулы показывает, что распределение времен перехода молекулы в промежуточное состояние на поверхности возбужденного состояния для набора траекторий не является равномерным, а существуют три временные шкалы фотоизомеризации, соответствующие трем различным каналам динамики молекулы на потенциальной поверхности возбужденного состояния (рис. 2.2).

В главе 4 детально описана динамическая картина процесса внутренней конверсии молекулы из возбужденного в основное электронное состояние и формирования продуктов фотоизомеризации в основном состоянии. Для описания процесса внутренней конверсии в основное состояние мы использовали модифицированную квазиклассическую модель Тулли и Престона [Tully J. C., Preston R. K., J. Chem. Phys. **55**, 562 (1971); Miller W. H.,

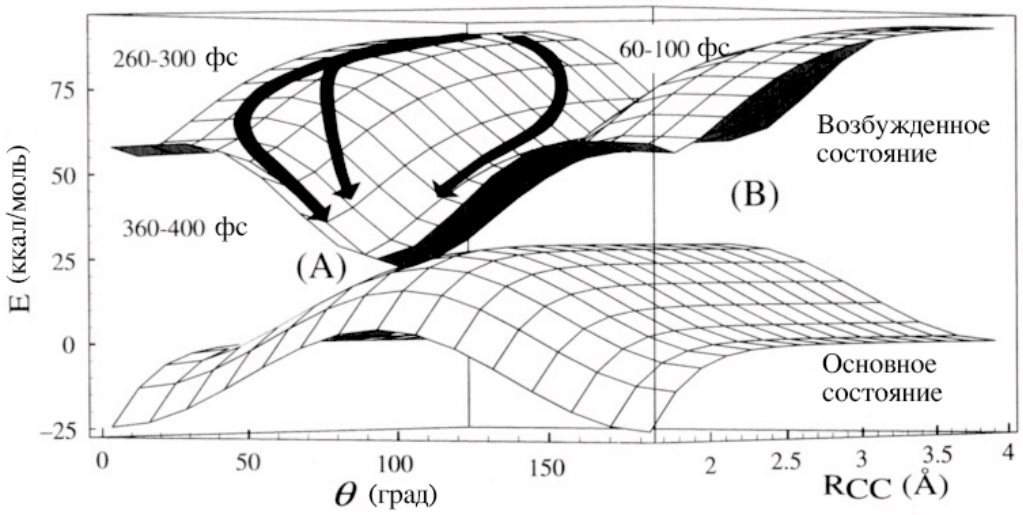

Рис. 2.2: Потенциальные поверхности основного S_0 и возбужденного S_1 состояний стильбена как функция торсионного угла θ и межатомного расстояния R_{CC} между атомами $C_2-C_{2'}$. Пути динамики цис-стильбена на возбужденной поверхности соответствуют различным временам реакции, полученным из анализа рассчитанных траекторий.

George T. F., J. Chem. Phys. **56**, 5637 (1972)], которая идеально подходит для включения неадиабатических переходов в процесс МД-моделирования.

Моделирование динамики фотоизомеризации в нашей модели состоит из трех шагов: (i) расчета колебательной динамики цис-стильбена в возбужденном состоянии, приводящей к формированию промежуточной перпендикулярной конфигурации в S_1 (CSI); (ii) моделированию динамики неадиабатической внутренней конверсии молекулы в основное электронное состояние и (iii) "релаксации" в состоянии S_0 с формированием одного из трех фотопродуктов — DHP, транс- или цис-стильбена (рис. 2.3).

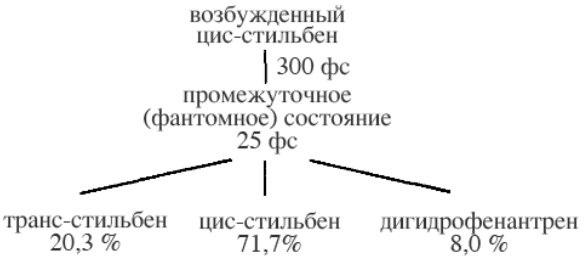

Рис. 2.3: Суммарные результаты моделирования фотоизомеризации цис-стильбена.

До момента внутренней конверсии в основное состояние динамика молекулы в возбужденном состоянии аналогична для цис→DHP и цис→цис. Какой фотопродукт получится определяется при безызлучательном переходе в основное состояние моментом импульса системы, когда она входит в CSI-область, а также потенциальной поверхностью основного состояния, куда происходит переход.

При возбуждении цис-стильбена единственной активной координатой является торсионная координата и молекула релаксирует в другой локальный минимум в состоянии S_1 (TSI), также соответствующий перепендикулярной конфигурации молекулы (рис. 2.4). Таким образом, наша модель отличается от традиционно принятой картины, в которой существует только одно перпендикулярное состояние в процессе динамики фотоизомеризации как цис-, так и транс-стильбена.

В результате, наша модель объясняет как формирование DHP при фотовозбуждении цис-стильбена, так и его отсутствие среди фотопродуктов при фотовозбуждении транс-стильбена. Различия между цис- и транс-стильбеном и ассоциированной с ними реакции

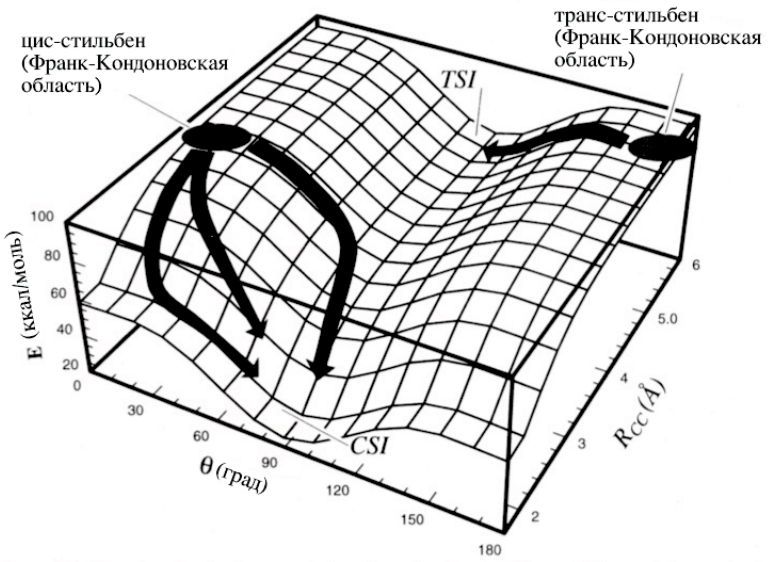

Рис. 2.4: Сравнение динамики возбужденного цис- и транс-стильбена: пути их динамики на возбужденной поверхности приводят к различным минимумам на поверхности S_1, которые соответствуют промежуточному состоянию транс-стильбена (TSI) и цис-стильбена (CSI), хотя обе эти конфигурации и соответствуют перпендикулярной конфигурации при $\theta = 90°$.

фотоизомеризации являются поразительными. Фотовозбуждение цис-стильбена приводит к трем разным фотопродуктам, формируемым на относительно короткой временной шкале (≈300 фс), в то время как фотовозбуждение транс-стильбена приводит к формированию приблизительно 50:50 цис:транс изомеров и требует для этого существенно больше времени (≈80 пс). Большая часть этих различий обусловлена взаимодействием фенильных колец в возбужденном состоянии, которое приводит к ускорению процесса фотоизомеризации и формированию продуктов фотореакции. Основной канал реакции фотоизомеризации проходит вдоль этиленовой торсионной координаты с последующим преодолением торсионного барьера и переходом молекулы в перпендикулярную (θ=90°) конфигурацию (рис. 2.4). Таким образом, в отличие от цис-стильбена, фотоизомеризация транс-стильбена хорошо описывается с помощью одной, хорошо определенной степени свободы.

В заключении (глава 5) полученные результаты обсуждаются с единой точки зрения и приводятся основные выводы данной части диссертации. Результаты, представленные в ней, опубликованы в работах [1–15].

Часть II работы посвящена разработке и детальному анализу новых методов управления динамикой изначально изотропного молекулярного ансамбля. Рассмотрены примеры решения таких актуальных проблем современной физики и химии, как ориентация молекул при высоких (вплоть до комнатных) температурах и лазерно-индуцированный абсолютный асимметричный синтез.

Во введении (Глава 1) дан обзор современного состояния проблемы лазерного коге-

рентного контроля динамики молекулярных ансамблей и приводится описание ряда общих обозначений, используемых в данной части диссертации.

В главе 2 изложена качественная формулировка идеи нового подхода к контролю ориентации молекул в задачах лазерного управления динамикой молекул. В основе подхода лежит тот факт, что в достаточно большом ансамбле хаотически ориентированных молекул (в т.ч. при комнатных температурах) в каждый момент времени заведомо присутствует некоторое количество молекул, ориентация которых удовлетворяет заданным критериям. Идея *лазерной селекции по ориентации* (ЛСО) состоит в выборочном возбуждении этой части молекул в такое электронно-колебательное состояние, которое могло бы в дальнейшем служить своеобразной меткой, позволяющей в рамках конкретной решаемой задачи отличать данные молекулы от всех остальных. Фактически, в результате ЛСО исходный изотропный молекулярный ансамбль разделяется на два подансамбля — помеченных (возбуждённых) и всех остальных (невозбуждённых) молекул, причём молекулы первого подансамбля являются нужным образом ориентированными.

Обсуждены общие ограничения применимости ЛСО и формулируются следующие условия использования метода: 1) наличие возможности выбора метки, т.е. существенная зависимость динамики управляемого процесса от начального внутреннего (электронно-колебательного) состояния молекул; 2) длительность процесса должна быть существенно меньше характерного периода свободного вращения молекул; 3) единовременно воздействию может подвергаться лишь небольшая доля от общего числа молекул в ансамбле.

Рассмотрены две схемы, позволяющие осуществлять ЛСО в различных режимах — *импульсном* и *квазинепрерывном*. В первом режиме ЛСО представляет собой одномоментный акт нанесения меток на подходящим образом ориентированные молекулы, после которого их дальнейшая судьба с точки зрения контроля ориентации нас уже не интересует. Данный режим может использоваться в задачах, в которых характерное время задержки между моментами получения упорядоченного подансамбля и собственно осуществления управления существенно меньше, чем время разрушения упорядоченного состояния в результате теплового вращения (при комнатных температурах для небольших молекул оно обычно составляет от нескольких сотен фс до нескольких пс). В случае бóльших времён задержки необходимо использовать квазинепрерывный режим ЛСО. Этот режим осуществляется с помощью непрерывно воздействующего на молекулы внешнего поля, динамически формирующего состав подансамбля отселектированных молекул. Другими словами, в тот момент, когда ориентация какой-либо молекулы начинает удовлетворять заданному критерию, она селектируется, получая метку, а при потере требуемой ориентации метка должна сниматься. Приводятся результаты численного моделирования динамики молекул, позволяющие оценить эффективность каждой из схем.

Глава завершается детальным анализом эффективности и возможных приложений метода на примере молекулы BF. Показано, что при воздействии короткого многокомпонентного лазерного импульса с частотами составляющих, лежащими в оптическом и ИК диапазоне, длительностью ~ 70 фс и интенсивностью $\sim 10^{12}$Вт/см^2 на ансамбль молекул BF при комнатных температурах в подансамбле возбуждённых молекул может возникать

высокая степень ориентации ($\langle\cos\theta\rangle \sim 0{,}7$). Более того, обнаружено, что при этом происходит также и ориентация молекул ансамбля в целом, причём средняя по ансамблю величина $\cos\theta$ (при комнатных температурах!) достигает беспрецедентной величины 0,07.

В результате дальнейшего анализа выявлено, что наличие у молекул BF ненулевого дипольного момента приводит к возникновению импульсного терагерцового излучения в процессе их ориентации. Получены количественные оценки характеристик данного излучения и эффективности его генерации. Показано, что управление спектральным составом излучения в достаточно широких пределах можно осуществлять путём простого изменения температуры молекул. В то же время, показано, что коэффициент преобразования лазерной энергии в энергию терагерцового импульса не может быть выше 0,3%. В завершение анализа продемонстрировано, что спектральный состав терагерцового изучения несёт в себе информацию о вращательных параметрах различных вибронных состояний. Предложен алгоритм расчёта этих параметров по спектроскопическим данным.

Глава 3 посвящена решению проблемы абсолютного асимметричного синтеза (ААС) в изотропной рацемической смеси хиральных молекул с помощью лазерного электродипольного воздействия на них.

Глава начинается с краткого введения, в котором аргументируется, почему понимание симметрийных аспектов взаимодействия лазерного излучения с хиральными молекулами является ключевым для понимания механизма ААС.

Далее, приведен предельно общий и абстрактный симметрийный анализ условий управляемости хиральным состоянием молекул в изотропной рацемической смеси, свободный от каких-либо исходных предположений о схеме организации и структуре лазерного воздействия. Для произвольной молекулы доказано, что ААС возможен лишь при воздействии многокомпонентного лазерного поля с некомпланарной поляризационной конфигурацией, которое должно когерентно связывать состояния хиральных дублетов (т.е. состояния, характеризующиеся различной симметрией по отношению к операции пространственной инверсии, но одинаковыми всеми остальными квантовыми числами) цепочками из нечётного числа электродипольных переходов.

Основные результаты анализа сформулированы в виде набора из шести условий выбора схемы возбуждения и параметров лазерного воздействия, который является эффективным инструментом для анализа и разработки конкретных сценариев ААС, в том числе сценариев синтеза в макроскопическом активном объёме с размерами, превышающими характерные длины волн лазерного излучения. Общность проведённого анализа позволяет применять основные его результаты практически к любым, в том числе и нежёстким хиральным молекулам при разнообразных режимах лазерного воздействия.

Эти общие результаты были нами использованы в процессе разработки сценариев ААС энантиомеров молекул перекиси водорода (H_2O_2) и SiHNaClF. Первая из рассмотренных молекул является одной из простейших хиральных молекул и характеризуется тем, что потенциальный барьер между левыми (L-форма) и правыми (D-форма) энантиомерами молекулы составляет всего 170 $см^{-1}$ (рис. 2.5), что означает, что молекула H_2O_2 туннелирует через этот барьер при комнатной температуре за время около 2,9 пс, т.е. является

нестабильной хиральной молекулой. Другая рассмотренная нами молекула, SiHNaClF, демонстрирует, в противоположность H_2O_2 стабильную хиральность.

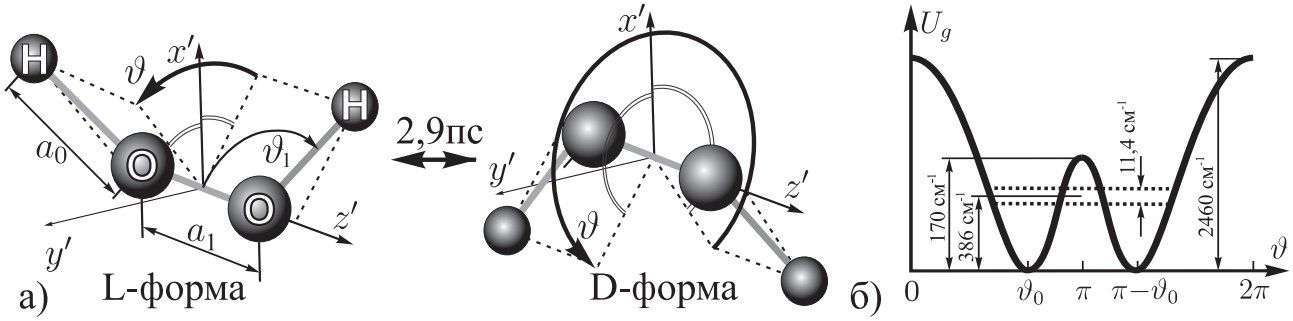

Рис. 2.5: а) Геометрия энантиомеров молекулы перекиси водорода и жестко связанная с ними система координат $\{x', y', z'\}$. б) Потенциальная энергия основного состояния H_2O_2 как функция конторсионной координаты ϑ.

Предложенная нами схема ААС молекул H_2O_2 позволяет создавать локальное нарушение рацемичности при помощи последовательного воздействия коротких (длительность $\sim$ 1÷2 пс) и мощных (интенсивность $\sim 10^{12} \div 10^{13}$ Вт/см^2) импульсов дальнего ИК-диапазона. Результаты моделирования схемы на основе двух моделей описания динамики — наглядной редуцированной полуклассической и полностью квантовомеханической — показывают возможность получения относительного избытка энантиомеров левой конфигурации не ниже 0,12 в случае изначально вымороженных вращательных степеней свободы молекул и до 0,8 в случае частично упорядоченных молекул. Проанализирована возможность регистрации эффекта асимметричного управления хиральностью при проведении эксперимента в парах H_2O_2 при нормальных условиях и показано, что величина сигнала отклика имеет значение не менее 10^{-8}Вт/см^2.

В заключительном разделе главы предлагается универсальный метод ААС энантиомеров стабильных хиральных молекул, основанный на электродипольном воздействии мощного многокомпонентного фемтосекундного и пикосекундного лазерных импульсов.

Основой схемы возбуждения является модифицированный вариант метода импульсной селекции молекул по их ориентации. Выявлено, что эффективное селективное лазерно-индуцированное разрушение энантиомеров можно осуществить в области перекрытия двух лазерных импульсов: короткого многокомпонентного (длительность $\sim$150 фс, пиковая интенсивность $\sim 10^{12}$ Вт/см^2), осуществляющего адиабатический сдвиг возбуждённых электронных уровней в соответствии с требованиями схемы ЛСО в импульсном режиме, и длинного (длительность $\sim$1÷5 пс, пиковая интенсивность $\sim 10^{10}$ Вт/см^2), производящего резонансное возбуждение молекул из основного состояния. Показано, что предложенная схема позволяет решить три проблемы, стоящие на пути осуществления лазерного ААС: малая длительность процесса ААС ($\sim$100 фс) даёт возможность проведения ААС при комнатных температурах, использование адиабатического режима взаимодействия с лазерным полем делает схему устойчивой по отношению к параметрам лазерного воздействия, а отсутствие необходимости фазового согласования между импульсами позволяет

осуществлять процесс ААС в макрообъёме.

В заключение, приведены численные оценки эффективности ААС в смеси невзаимодействующих молекул SiHNaClF. В соответствии с расчётами, при комнатной температуре в макроскопическом (с характерными поперечными размерами до 10 см) объёме реагентов в результате фотодиссоциации 4/5 исходного количества молекул может быть достигнута степень хиральности $\sim 0{,}2$, причём эффективность ААС, по всей вероятности, может быть существенно увеличена после дополнительной оптимизации параметров лазерного воздействия. Показано, что основной деструктивный вклад в процесс ААС вносит паразитное квазирезонансное взаимодействие с дополнительными электронными термами.

Выводы к части II диссертационной работы даны в главе 4 и основные результаты, представленные в ней, опубликованы в работах [16–29].

Часть III посвящена теоретическому анализу и компьютерному моделированию спектров когерентных темных резонансов многоуровневых атомов, полученных методами прецизионной спектроскопии как в случае взаимодействия Λ-системы с двумя монохроматическими полями, так и в случае взаимодействия с ЧМ полем.

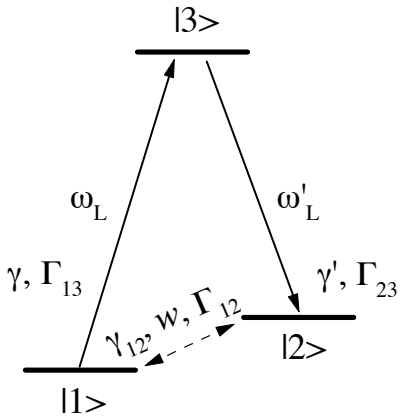

Рис. 2.6: Λ-система, взаимодействующая с двумя монохроматическими лазерными полями с частотами $\omega_{\rm L}$ и $\omega'_{\rm L}$. Здесь γ, γ', γ_{12} — скорости релаксации населенности; Γ_{13}, Γ_{23} и Γ_{12} — скорости дефазировки; w — скорость накачки на уровень $|2\rangle$.

В трехуровневых атомных системах, взаимодействующих с лазерным полем, наблюдается целый ряд новых эффектов по сравнению с двухуровневыми атомами, из которых когерентное пленение населенности (КПН) является одним из самых интригующих явлений, интенсивно исследовавшихся экспериментально и теоретически. Эффект КПН наиболее ярко проявляется в трехуровневой системе с двумя близкими долгоживущими уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ с частотным расщеплением ω_{12} и третьим удаленным от них уровнем $|3\rangle$ (Λ- или V-система), возбужденной двумя непрерывными лазерными полями, так что удаленный уровень оптически “связан” с двумя другими (рис. 2.6).

Если переход $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ в дипольном приближении запрещен и два монохроматических поля $E_1 \exp(-i\omega_L t - i\varphi)$, $E_2 \exp(-i\omega'_L t - i\varphi')$ находятся в резонансе с соответствующими переходами $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, то в результате квантовой интерференции формируется узкий резонанс КПН. Он проявляется в спектре поглощения как резкий провал,

когда одно из действующих полей, например ω_L, сканируется и рамановская расстройка $\delta_R{=}\omega_L{-}\omega'_L{-}\omega_{12}$ проходит через соответствующее точному резонансу нулевое значение, а в спектрах резонансной флуоресценции он наблюдается как отсутствие эмиссии, что и дало название "темный (или КПН-) резонанс". Резонансы КПН имеют очень узкую ширину (около 10 кГц в чистых парах цезия и около 50 Гц в ячейке с буферным газом).

Во введении (Глава 1) дан обзор проблемы и экспериментальных методов регистрации когерентных темных резонансов в атомных системах.

В главе 2 выполнен теоретический анализ Λ-системы, возбужденной двумя резонансными световыми полями, рассчитан спектр ее резонансной флуоресценции и поглощения пробного поля. В предельном случае сильного поля получены аналитические формулы как в приближении вращающихся волн, так и за его пределами в условиях рамановского резонанса для неравных интенсивностей полей и ненулевой однофотонной расстройки. Показано, что при когерентном пленении населенности (КПН) в системе ее резонансная флуоресценция не исчезает. Ее спектр состоит из двух мультиплетов, аналогичных триплету

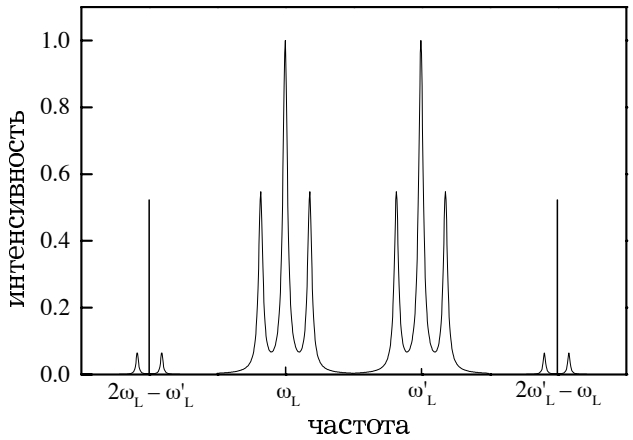

Рис. 2.7: Спектр резонансной флуоресценции Λ-системы (переход $^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ в атоме цезия), возбужденной двумя интенсивными лазерными полями в состояние КПН.

в спектре резонансной флуоресценции двухуровневого атома, расположенных на частотах электронных переходов, и двух мультиплетов, расположенных на частотах четырехфотонных процессов с участием возбуждающих световых полей (рис. 2.7). Последние имеют фундаментальный характер и накладывают ограничения на нижний предел скорости дефазировки рамановского резонанса за счет вклада радиационного распада дипольных переходов в динамику основного состояния. Проанализировано влияние четырехфотонного механизма дефазировки на спектр поглощения Λ-системы, приводящее к существенному уменьшению глубины провала в спектре поглощения, вплоть до его исчезновения при возрастании интенсивности лазерного поля.

Показано, что помимо группы лоренцевских линий в спектрах присутствует знакопеременная нелоренцевская часть (рис. 2.8), обусловленная квантовой спецификой динамики Λ-системы и определяющая характер спадания крыльев спектра и поведение коэффициента поглощения пробного поля вблизи лазерных частот. Рассмотрено соотношение между теоретическими моделями, описывающими случаи стационарной и нестационарной дина-

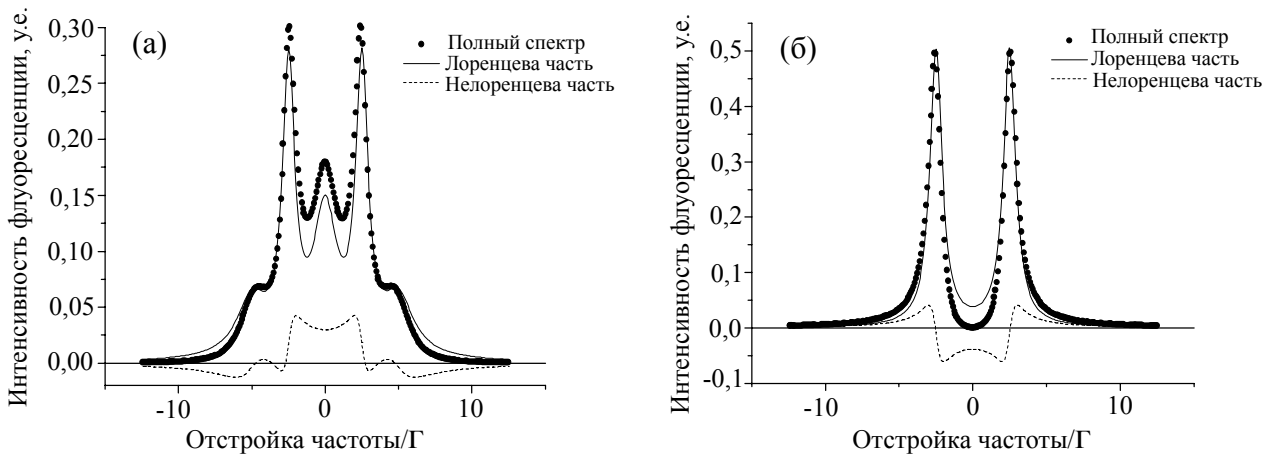

Рис. 2.8: Спектр флуоресценции Λ-системы на частоте перехода $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ для неравных интенсивностей лазерных полей. Параметры системы: $g_\Lambda = 10\Gamma$, $\delta = 0$, $\gamma = \Gamma$, $\Gamma_{12} = 0,001\Gamma$; а) $\varphi = \pi/20$, б) $\varphi = 9\pi/20$. Здесь $\varphi{=}g/g_\Lambda$, $g_\Lambda^2{=}g^2{+}(g')^2$ и g, g' — частоты Раби.

мики формирования отклика индивидуальных атомов, и обоснована возможность универсального использования феноменологической стационарной модели.

В главе 3 представлена математическая техника расчета эффекта КПН в многоуровневых системах, позволяющая производить вычисления с использованием минимального набора входных параметров. Она основана на использовании техники символического представления супероператоров, эффективной при расчете систем любой размерности, особенно для расчета многоуровневых систем. Здесь проведен также расчет лиувиллиана N-уровневого атома с использованием символического представления. На основе этой общей модели рассчитан лиувиллиан трехуровневого атома в случае двух монохроматических полей. Приведено математическое описание расчета динамики Λ-системы методом матрицы плотности и методом квантовых траекторий.

В главе 4 с использованием техники расчета, описанной в главе 3, проведено моделирование спектров темных резонансов в многоуровневых атомах на примере паров самария, взаимодействующих с двумя монохроматическими полями. Показано, что резонансы КПН в отсутствие внешнего магнитного поля хорошо аппроксимируются простой четырехуровневой моделью, а при наложении продольного или поперечного магнитных полей — спектроскопические характеристики атомов самария хорошо описываются семиуровневой моделью. Показано, что в присутствии магнитного поля на форму линии поглощения и контраст резонансов КПН существенное влияние оказывает явление деполяризации магнитных подуровней. Рассчитаны и сопоставлены с экспериментальными данными коэффициенты поглощения паров самария с учетом максвелловского распределения атомов по скоростям. Показано, что изменение температуры ведет к изменению абсолютной величины коэффициента поглощения, но практически не сказывается на форме спектра поглощения.

Глава 5 посвящена изучению взаимодействия Λ-системы с ЧМ полем. Представлена и проанализирована эффективная двухчастотная модель, позволяющая описать это взаимодействие путем замены ЧМ спектра на два эффективных монохроматических поля.

Параметры этих полей зависят от параметров ЧМ поля. Эффективность двухчастотной модели продемонстрирована путем сравнения результатов, полученных с ее помощью, с результатами решения точной задачи о взаимодействии Λ-системы с ЧМ полем, решаемой при помощи метода матрицы плотности. Показано, что полученные при помощи двухчастотной модели результаты, качественно подтверждают образование в экспериментальных спектрах дополнительных резонансов КПН на частотах кратных частоте модуляции. Также получены теоретические результаты для случая высокочастотной модуляционной спектроскопии, полностью воспроизводящие экспериментальные зависимости.

В главе 6 даны выводы к части III диссертационной работы, а основные результаты, представленные в ней, опубликованы в работах [30–39].

Часть IV посвящена теоретической разработке "детерминистских" методов создания *максимально перепутанных* состояний двух атомов с помощью лазерного поля и резонансного диполь-дипольного взаимодействия (РДДВ).

Перепутанным (entangled) состоянием составной квантовой системы Q называется такое чистое состояние, волновую функцию которого невозможно представить в виде тензорного произведения волновых функций составляющих системы:

$$\Psi_Q \neq \Psi_A \otimes \Psi_B \otimes \Psi_C \otimes \ldots,$$

где Ψ_A, Ψ_B, Ψ_C ... — волновые функции составляющих A, B, C... системы Q. В дальнейшем нас будут интересовать перепутанные состояния лишь двухсоставных систем. В практических приложениях наибольший интерес вызывают *максимально перепутанные* состояния, т.е. такие состояния двухсоставных систем, где матрица плотности получающаяся после операции взятия частичного следа по координатам одной из составляющих системы, пропорциональна единичному оператору и, таким образом, вся информация о состоянии системы закодирована только во взаимных корреляциях составляющих системы. Простейшим примером таких состояний является синглетное состояние двух спинов-$\frac{1}{2}$, также называемое ЭПР-состоянием:

$$\psi_{\mathrm{EPR}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 \right),$$

где $|\uparrow\rangle_i$, $|\downarrow\rangle_i$ — состояния i-го спина с ориентацией спина, соответственно, вверх и вниз.

Во введении (Глава 1) описано современное состояние исследований в области генерации перепутанных квантовых состояний.

В главе 2 на простейшей модели двухуровневых атомов нами продемонстрирована возможность создания максимально перепутанных состояний дипольно-взаимодействующих атомов с помощью когерентных лазерных импульсов. Показано, что в такой схеме наблюдаются нарушения неравенства Белла, если расстояние между атомами не превышает одной пятнадцатой длины волны рабочего перехода, а в пределе нулевого межатомного расстояния происходит идеальная генерация максимально перепутанных состояний.

В главе 3 рассмотрены обобщения предложенной идеи на случай трехуровневых атомов в Λ-конфигурации, где в результате процедуры перепутывания создаются стабильные по отношению к радиационному распаду перепутанные состояния нижних подуровней.

Показано, что для этой цели могут быть использованы как когерентные (рамановские импульсы, СТИРАП), так и некогерентные (оптическая накачка) процессы. Для методов оптической накачки и адиабатического переноса проведены численные расчеты их эффективности, которые показывают, что надежность создания максимально перепутанных состояний на уровне 0,8 может быть достигнута при локализации атомов на расстояниях уже порядка одной шестой длины волны рабочего перехода. При этом метод оптической накачки представляет особый интерес с точки зрения экспериментальной реализации, так как этот метод весьма некритичен в отношении параметров используемого лазерного поля.

В главе 4 обсуждена возможность реализации предложенных схем в ионных и дипольных ловушках, где технология манипулирования атомами и ионами в ловушках уже близка к уровню, необходимому для реализации предложенных схем создания перепутанных состояний.

Выводы к части IV диссертационной работы даны в главе 5 и основные результаты, представленные в ней, опубликованы в работах [40–43].

В Приложении рассмотрены различные количественные меры квантовой информации, проанализировано ее физическое содержание и дан детальный пример использования квантовой информации для анализа эффективности работы протоколов квантовой криптографии, а также проанализирована проблема количественного описания информационной эффективности произвольного физического эксперимента. Основные результаты, представленные в Приложении, опубликованы в работах [44–60].

В заключении приведены **основные результаты и выводы работы**, которые перечислены ниже:

1. Разработан оригинальный подход для моделирования динамики изолированных лазерно-возбужденных многоатомных молекул, основанный на квазиклассическом моделировании процессов фотовозбуждения и внутренней конверсии и МД-моделировании динамики молекулы в возбужденном и основном электронных состояниях, которые задаются эмпирически с помощью метода ММ. Такой подход дает возможность детального анализа динамики молекулы в полномерном фазовом пространстве всех ее степеней свободы на всех стадиях от возбуждения до внутренней конверсии в основное электронное состояние и формирования конечных фотопродуктов. Он включает в себя также обобщение метода ММ, которое позволяет корректно описать не только статические свойства, но и динамические характеристики моделируемой молекулы.

2. Впервые выполнен теоретический анализ динамики фотоизомеризации многоатомной молекулы в полномерном фазовом пространстве всех ее степеней свободы на примере молекулы стильбена (72 колебательных степени свободы), который показал, что динамика многоатомной молекулы определяется, как правило, не одним каналом реакции в возбужденном/основном состояниях, а комбинацией нескольких различных каналов, что делает невозможным корректное описание динамики многоатомной молекулы в терминах одной единственной реакционной координаты, как это часто (неверно) делается при анализе экспериментальных данных.

3. Предложен новый подход к управлению динамикой молекул в изотропных молекулярных ансамблях при помощи их лазерной селекции по ориентации (ЛСО), работоспособный при комнатных температурах. С его использованием предложены два метода организации ЛСО в квазипостоянном и импульсном режимах. Первый из них обеспечивает постоянное пребывание молекул с требующейся ориентацией в выделенном энергетическом состоянии, а второй позволяет "мгновенно" выделять из изотропного ансамбля молекулы, имеющие на данный момент требуемую ориентацию, с помощью воздействия мощного многокомпонентного фемтосекундного импульса. На примере молекул BF показана высокая эффективность метода, а также возможность его использования для ориентации молекул при комнатных температурах.

4. Показана возможность использования метода ЛСО в импульсном режиме для генерации импульсного терагерцового излучения в парах молекул BF при комнатных температурах. Предложен новый способ определения вращательных параметров молекул на основе анализа спектрального состава данного излучения.

5. В результате симметрийного анализа сценариев лазерного абсолютного асимметричного синтеза (ААС) с помощью лазерного электродипольного воздействия на молекулы получены шесть легко проверяемых условий управляемости хиральным состоянием произвольных хиральных молекул. Разработан алгоритм построения схем асимметричного воздействия на энантиомеры при помощи последовательности коротких фазово согласованных импульсов. На примере молекул перекиси водорода продемонстрировано, что данный подход может быть эффективен для управления динамической молекулярной хиральностью одиночных молекул при низких температурах. Также предложен новый способ лазерного ААС с помощью совместного воздействия мощного многокомпонентного фемтосекундного и пикосекундного лазерных импульсов, основой которого служит схема ЛСО в импульсном режиме. На примере молекул SiHNaClF показано, что метод работоспособен применительно к макроскопическому объёму реагентов и при комнатных температурах, а также достаточно устойчив к вариациям параметров воздействия.

6. Детально исследованы спектральные характеристики Λ-системы и впервые показано, что за пределами приближения вращающихся волн при КПН в системе ее резонансная флуоресценция не исчезает. Ее спектр состоит из двух мультиплетов, аналогичных триплету в спектре резонансной флуоресценции двухуровневого атома, расположенных на частотах электронных переходов, и двух новых мультиплетов, расположенных на частотах четырехфотонных процессов с участием возбуждающих световых полей. Качественно новым элементом расчета, позволяющим выявить важные особенности крыльев спектра флуоресценции и поведения коэффициента поглощения вблизи лазерных частот, является также учет нелоренцевского вклада.

7. Развита техника символического представления супероператоров для общего случая N-уровневого атома, взаимодействующего с произвольным набором входных дазер-

ных и магнитных полей, в применении к расчету экспериментальных спектров когерентных темных резонансов. Последующее компьютерное моделирование спектров когерентных темных резонансов в атомах Cs и Sm показало прекрасное совпадение теории с экспериментом *без использования каких либо подгоночных параметров*.

8. Разработана терия ЧМ спектроскопии когерентных темных резонансов. Предложена двухчастотная эффективная модель для расчета зависимости поглощения трехуровневой Λ-системы, взаимодействующей с ЧМ полем и точная модель для описания динамики формирования резонансов. С их помощью рассчитаны и проанализированы условия возникновения темных резонансов в случае ЧМ спектроскопии.

9. Разработаны новые методы создания радиационно-стабильных максимально перепутанных состояний двух атомов с помощью резонансного диполь-дипольного взаимодействия как для случая двухуровневых, так и трехуровневых атомов в Λ-конфигурации. В последней для этой цели могут быть использованы как когерентные (рамановские импульсы, СТИРАП), так и некогерентные (оптическая накачка) процессы. Для методов оптической накачки и адиабатического переноса проведены численные расчеты их эффективности, которые показывают, что надежности создания максимально перепутанных состояний на уровне 0,8 могут быть достигнуты при локализации атомов на расстояниях уже порядка одной шестой длины волны рабочего перехода. При этом метод оптической накачки представляет особый интерес с точки зрения экспериментальной реализации, так как этот метод весьма некритичен в отношении параметров используемого лазерного поля.

10. Предложена наиболее общая классификация типов квантовой информации, основанная на совместимости/несовместимости состояний входа и выхода квантового канала и подразделяющая с этой точки зрения все возможные типы информации на *классическую, полуклассическую, когерентную* и *совместимую*. Предложена квантово-информационная модель физического эксперимента в области квантовой физики, которая позволяет применять квантово-информационный анализ для анализа эффективности работы квантовых систем и алгоритмов. Эффективность квантовоинформационного анализа продемонстрирована на примере использования совместимой информации для анализа эффективности работы существующих протоколов квантовой криптографии (КК) и предложены новые протоколы КК с непрерывным алфавитом и в многомерном пространстве.

Список основных публикаций

[1] Вачев В. Д., Гришанин Б. А., Задков, В. Н. МД исследование многоатомных молекул, электронно возбужденных лазерным импульсом. // Известия РАН. Серия физическая. — 1992. — Т. **56**. — С. 16–26.

[2] Grishanin B. A., Vachev V. D., Zadkov V. N. Computer simulation of the conformational switching induced by an ultrashort laser pulse. // Nonlinear Optics (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. – Sec. B). — 1992. — V. **3**. — P. 375–386.

[3] Vachev V. D., Frederick J. H., Grishanin B. A., Zadkov V. N., Koroteev N. I. Stilbene isomerization dynamics on multidimensional potential energy surface: molecular dynamics simulation. // Chem. Phys. Lett. — 1993. — V. **215**. — P. 306–314.

[4] Grishanin B. A., Chikishev A. Yu., Koroteev N. I., Vachev V. D., Zadkov V. N. Fast pico- and femtosecond reaction dynamics in the excited states of large molecules: Fluorescence studies and computer simulations. // Femtosecond Reaction Dynamics. / Wiersma D. A. (Ed.). — P. 169–195. — Amsterdam: Elsiever, 1994.

[5] Vachev V. D., Frederick J. H., Grishanin B. A., Zadkov V. N., Koroteev N. I. Quasiclassical molecular dynamics simulation of the photoisomerization of stilbene. // J. Phys. Chem. — 1995. — V. **99**. — P. 5247–5263.

[6] Гришанин Б. А., Задков В. Н., Вачев В. Д. Фредерик Дж. Динамика квантовых скачков в фотоиндуцированных процессах в многоатомных молекулах. // ЖЭТФ. — 1996. — Т. **109**. — С. 2021–2034.

[7] Grishanin B. A., Vachev V. D., Zadkov V. N. Molecular Dynamics study of picosecond photostimulated conformational dynamics. // Ultrafast Processes in Spectroscopy. / Laubereau A., Seilmeier A. (Eds.). — V. **126**. — P. 553–556. — Bristol: IOP, 1992.

[8] Grishanin B. A., Zadkov V. N. Quantum jumps in molecules excited by intense laser field. // Quantum Communication and Measurements. / Belavkin V. P., Hirota O., Hudson R. L. (Eds.). — P. 272–280. — Tokyo: Plenum, 1995.

[9] Kotkov S. Yu., Zadkov V. N., Grishanin B. A., Vachev V. D., Frederick J. H. Ultrafast dynamics of surface-adsorbed conjugated molecules. // Laser Techniques for Surface Science II. / Hicks J. M., Ho W., Dai H.-L. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1995. — V. **2547**. — P. 312-319.

[10] Grishanin B. A., Zadkov V. N. Computer simulation of femtosecond molecular dynamics: How to combine quantum and classical approaches? // 5th International Conference on Laser Applications in Life Sciences. / Apanasevich P. A., Koroteev N. I., Kruglik S. G., Zadkov V. N. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1995. — V. **2370**. — P. 414–427.

[11] Grishanin B. A., Zadkov V. N., Vachev V. D., Frederick J. H. Potential-energy surface-hopping algorithms for polyatomic molecules: Theoretical study. // Laser Chemistry, Biophysics, and Biomedicine. / Zadkov V. N. (Ed.) — Proc. SPIE. — 1996. — V. **2802**. — P. 6–14.

[12] Grishanin B. A., Vachev V. D., Zadkov V. N. MD investigations of photoinduced transformations in organic molecules. // Laser Spectroscopy of Biomolecules. / Korppi-Tommola J. (Ed.). — Proc. SPIE. — 1993. — V. **1921**. — P. 391–401.

[13] Grishanin B. A., Vachev V. D., Zadkov V. N. On the theory and MD-simulation of one-photon electronic excitation of multiatomic molecules. // Nonlinear Optics in Control, Diagnostics, and Modeling of Biophysical Processes. / Akhmanov S. A., Zadkov V. N. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1991. — V. **1402**. — P. 44–52.

[14] Vachev V. D., Zadkov V. N. Molecular dynamics simulation of stilbene molecule under laser excitation. // Laser Applications in Life Sciences. / Akhmanov S. A., Poroshina M. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1991. — V. **1403**. — P. 487–496.

[15] Zadkov V. N. Introduction to Laser-Matter Interaction: From MD Study of Photoinduced Transformations in Polyatomic Molecules to Quantum Computing. // Quantum Optics Summer School. / D. Meschede (Ed.). — Bonn: Univ. of Bonn. — 1999. — P. 1–167.

[16] Гришанин Б. А., Задков В. Н. Фотоиндуцированная хиральность молекул перекиси водорода. // ЖЭТФ. — 1999. — Т. **116**, No. 4(10). — С. 1250–1263.

[17] Grishanin B. A., Zadkov V. N. Photoinduced optical rotation in a racemic mixture of hydrogen peroxide molecules. // Nonlinear Optics (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.-Sec. B). — 2000. — V. **23**. — P. 286–304.

[18] Бычков С. С., Гришанин Б. А., Задков В. Н. Лазерный синтез хиральных молекул в изотропных рацемических средах. // ЖЭТФ. — 2001. — Т. **120**. — С. 31–40.

[19] Bychkov S. S., Grishanin B. A., Zadkov V. N. Laser Distillation of Enantiomers from an Isotropic Racemic Mixture. // Laser Physics. — 2001. — V. **11**, No. 10. — P. 1088–1093.

[20] Bychkov S .S., Grishanin B. A., Zadkov V.N. Laser distillation of enantiomers from an isotropic racemic mixture. // International Seminar on Novel Trends in Nonlinear Laser Spectroscopy and High-Precision Measurements in Optics. / Bagaev S. N., Zadkov V. N., Arakelian S. M. (Eds.) — Proc. SPIE. — V. **4429**. — P. 116–122. — 2001.

[21] Bychkov S.S., Grishanin B.A., Zadkov V.N., Takahashi H. Laser coherent control of molecular chiral states via entanglement of the rotational and torsional degrees of freedom. // J. Raman Spectr. — 2002. — V. **33**, No. 11–12. — P. 962–973.

[22] Grishanin B.A., Takahashi H., Vladimirova Yu., Zhdanov D., Zadkov V. Laser coherent control of an ensemble of randomly oriented chiral molecules. // Proc. of the IVth Int. Symp. on Modern Problems of Laser Physics. — 2005. — P. 444–449.

[23] Grishanin B.A., Takahashi H., Vladimirova Yu., Zhdanov D., Zadkov V. Laser coherent control of an ensemble of randomly oriented chiral molecules. // Laser Physics. — 2005. — V. **15**, No. 9. — P. 1247–1251.

[24] Владимирова Ю. В., Гришанин Б. А., Жданов Д. В., Задков В. Н., Такахаши Х. Возможность лазерного асимметричного синтеза молекул перекиси водорода из рацемической смеси без их предварительной ориентации. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. — 2005. — No. 6. — С. 37–41.

[25] Жданов Д. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н. Селекция молекул по их ориентации при совместном действии лазерного и электростатического полей. // ЖЭТФ. — 2006. — Т. **130**, No. 3, — С. 387–400.

[26] Zhdanov D. V., Zadkov V. N. Selective photodestruction of chiral molecules of a specified configuration by coherent laser radiation. // ICONO 2007: Nonlinear Laser Spectroscopy and High-Precision Measurements; and Fundamentals of Laser Chemistry and Biophotonics. / Tikhomirov S., Udem Th., Yudin V. I., Pshenichnikov M., Sarkisov O. (Eds.). — SPIE Proc. — V. **6727**. — P. 6727–22. — 2007.

[27] Zhdanov D. V., Zadkov V. N. Asymmetric synthesis of enantiomers from a racemic mixture of randomly oriented chiral molecules with the help of laser selection upon their orientation. // J. Chem. Phys. — 2007. — V. **127**, No. 24. — P. 244312–244327.

[28] Zhdanov D. V., Zadkov V. N. Laser-assisted control of molecular orientation at high temperatures. // Phys. Rev. A. — 2008. — V. **77**. — P. 011401(R)–011404(R).

[29] Zhdanov D. V., Zadkov V. N. Laser-assisted orientation-dependent selection of molecules as a tool of symmetry breaking in isotropic molecular ensembles. // Phys. Rev. A. — 2008. — V. **78**. — P. 033407-033415.

[30] Grishanin B. A., Zadkov V. N., Meschede D. Modification of resonance fluorescence and absorption in a Lambda-system by four-wave mixing. // Phys. Rev. A. — 1998. — V. **58**. — P. 4235–4238.

[31] Гришанин Б. А., Задков В. Н., Мешеде Д. Влияние четырехфотонных взаимодействий на когерентное пленение населенностей в Lambda-системе. // ЖЭТФ. — 1998. — Т. **113**, С. 144–167.

[32] Bargatin I. V., Grishanin B. A., Zadkov V. N. Fluorescence and absorption properties of a driven Lambda-system. // ICONO '98: Quantum Optics, Interference Phenomena in Atomic Systems, and High-Precision Measurements. / Andreev A. V., Bagayev S. N., Chirkin A. S., Denisov V. I. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1999. — V. **3736**. — P. 246–254.

[33] Wynands R., Nagel A., Meschede D., Grishanin B. A., Zadkov V. N. Light shift of coherent population trapping resonances. // ICONO '98: Quantum Optics, Interference Phenomena

in Atomic Systems, and High-Precision Measurements. / Andreev A. V., Bagayev S. N., Chirkin A. S., Denisov V. I. (Eds.). — Proc. SPIE. — 1999. — V. **3736**. — P. 187–192.

[34] Zadkov V. N. Coherent dark resonances: High-resolution spectroscopy and applications. // Digest of the Int. Symp. on Quantum Probabilities and Paradoxes of the Quantum Century. — UK: Nottingham University. — 2000. — P. 3–14.

[35] Vladimirova J. V., Grishanin B. A., Zadkov V. N., Kolachevsky N. N., Akimov A.V., Kiselev N.A., Sorokin V.N., Kanorski S.I. Spectroscopy of coherent dark resonances in samarium. // ICONO 2001: Novel Trends in Nonlinear Laser Spectroscopy and Optical Diagnostics and Lasers in Chemistry, Biophysics, and Biomedicine. / Chikishev A.Yu., Orlovich V.A., Rubinov A.N., Zheltikov A.M. (Eds.) — SPIE Proc. — 2002. — V. **4749**. — P. 147–156.

[36] Владимирова Ю. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н., Колачевский Н. Н., Акимов А. В., Кисилев Н. А., Канорский С. И. Спектроскопия когерентных темных резонансов в многоуровневых атомах на примере паров самария. // ЖЭТФ. — 2003. — Т. **123**, No. 4. — С. 710–725.

[37] Владимирова Ю. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н., Бьянкалана В., Бевилаква Д., Данчева Й., Мой Л. Теория частотно-модуляционной спектроскопии когерентных темных резонансов. // ЖЭТФ. — 2006. — Т. **130**, No. 3. — С. 387–400.

[38] Vladimirova J., Grishanin B., Zadkov V., Biancalana V., Bevilacqua G., Dancheva Y., Moi L. Computer modeling of frequency-modulation spectra of coherent dark resonances. // Laser Physics Lett. — 2006. — V. **3**, No. 9. — P. 427–436.

[39] Vladimirova J., Grishanin B. A., Zadkov V. N., Viancalana V., Bevilacqua G., Breschi E., Dancheva Y., Moi L. Theory of frequency-modulation spectroscopy of coherent dark resonances. // ICONO 2005: Nonlinear Laser Spectroscopy, High Precision Measurements, and Laser Biomedicine and Chemistry. / Bagayev S. N., Chikishev A., Dmitriev A., Ducloy M., Heinz T., Letokhov V., Shkurinov A., Takahashi H. (Eds.). — SPIE Proc. — 2006. — V. **6257**, P. 17–29.

[40] Grishanin B. A., Zadkov V. N. Natural capacity of a system of two two-level atoms as a quantum information channel. // Laser Physics. — 1998. — V. **8**. — P. 1074–1080.

[41] Bargatin I. V., Grishanin B. A., Zadkov V. N. Generation of entanglement in a system of two dipole-interacting atoms by means of laser pulses. // Fortschr. Phys. — 2000. — V. **48**. — P. 631–641.

[42] Bargatin I. V., Grishanin B. A., Zadkov V. N. Analysis of radiatively stable entanglement in a system of two dipole-interacting three-level atoms. // Phys. Rev. A. — 2000. — V. **61**. — P. 052305–052307.

[43] Баргатин И. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н. Запутанные квантовые состояния атомных систем. // УФН. — 2001. — Т. **171**. — С. 625–647.

[44] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Natural capacity of a system of two two-level atoms as a quantum information channel. // Laser Physics. — 1998. — V. **8**. — P. 1074–1080.

[45] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Coherent information analysis of quantum channels in simple quantum systems. // Phys. Rev. A. — 2000. — V. **62**. — P. 032303-032315.

[46] Гришанин Б.А., Задков В.Н. Простые квантовые системы как источник когерентной квантовой информации. // ЖЭТФ. — 2000. — Т. **118**. С. 1048–1065.

[47] Grishanin B.A., Zadkov V.N. The information capacity of the lambda-system–photon field channel. // Laser Physics. — 2000. — V. **10**. — P. 1–7.

[48] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Compatible Information as a Natural Information Measure of a Quantum Channel. // Laser Physics. — 2001. — V. **11**. — P. 1–11.

[49] Гришанин Б.А., Задков В.Н. Количественное измерение и физическое содержание квантовой информации.// Радиотехника и электроника.— 2002.—Т. **47**.—С. 1029–1046.

[50] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Entangling quantum measurement and its properties. // Phys. Rev. A. — 2003. — V. **68**. — P. 22309–22317.

[51] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Evolution of the quantitative measures of quantum information: On the path to a unified theory of quantum information. // Laser Physics. — 2003. — V. **13**. — P. 1–5.

[52] Sych D.V., Grishanin B.A., Zadkov V.N. Critical error rate of QKD protocols versus the size and dimensionality of the quantum alphabet. // Phys. Rev. A. — 2004. — V. **70**. — P. 052331-052338.

[53] Sych D.V., Grishanin B.A., Zadkov V.N. Quantum key distribution with a continuous alphabet. // Laser Physics. — 2004. — V. **14**. — P. 1314–1321.

[54] Гришанин Б.А., Задков В.Н. Перепутывающие квантовые измерения. // Оптика и Спектроскопия. — 2004. — Т. **96**. — С. 751–759.

[55] Сыч Д.В., Гришанин Б.А., Задков В.Н. Анализ предельно возможных информационных характеристик протоколов квантовой криптографии. // Квантовая электроника. — 2005. — Т. **35**. — С. 80–84.

[56] Гришанин Б.А., Задков В.Н. Информационные свойства обобщенных квантовых измерений. // Квантовая Электроника. — 2005. — Т. **35**. С. 923–928.

[57] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Physical implementation of entangling quantum measurements. // Laser Physics Lett. — 2005. — V. **2**. — P. 106–111.

[58] Sych D.V., Grishanin B.A., Zadkov V.N. Optimal alphabets for noise-resistant quantum cryptography. // Quantum Information Processing: From Theory to Experiment. / Angelakis D.G., Christandl M., Ekert, A., Kay A., Kulik S. (Eds.). — IOS Press, NATO Science Series: Computer and Systems Sciences, V. **199**, pp. 113-117, 2006.

[59] Sych D.V., Grishanin B.A., Zadkov V.N. Copying of quantum information by means of a quantum amplifier. // Laser Phys. Lett. — 2006. — V. **3**. — P. 102–105.

[60] Grishanin B.A., Zadkov V.N. Correspondence between quantum and classical information: Generalized quantum measurements. // Phys. Rev. A. — 2006. — V. **73**. — P. 042312–042327.