

# Фотоиндуцированная хиральность молекул перекиси водорода

Б. А. Гришанин, В. Н. Задков

*Физический Факультет и Международный Лазерный Центр  
Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова  
Москва 119899, Россия*

7 апреля 1999 г.

## Аннотация

На примере молекулы перекиси водорода исследуется возможность использования методов нелинейной оптики для управления хиральным состоянием молекул. Предлагается использование механизма рамановского возбуждения оптической активности за счет перехода между состояниями с различной хиральной симметрией и экспериментальная схема регистрации соответствующего фотоиндуцированного оптического вращения в парах перекиси водорода.

## 1 Введение

Одной из наиболее интригующих загадок Природы является хиральная чистота биологического мира — Природа, например, с завидным постоянством выбирает левозакрученные спиралевидные молекулы ДНК и правозакрученные молекулы сахаров, хотя энергетически левые и правые конфигурации молекул равнозначны [1]. Задача изучения хиральной чистоты биологического мира и в целом природы хиральной симметрии молекул, конструирование хиральных свойств и их экспериментальное исследование, а также попытки контролируемого управления хиральностью являются в настоящее время одним из актуальнейших направлений современной физики [2, 3, 4]. В частности, активно обсуждались физические следствия существования универсального механизма нарушения хиральной симметрии [5, 6] в результате нарушения зеркальной симметрии за счет слабого взаимодействия через нейтральные токи [7, 8]. Наряду со спонтанным нарушением хиральной симметрии, практический интерес представляет исследование возможности направленного контролируемого изменения хиральной симметрии, которое может быть индуцировано, например, световым полем. Если это возможно, то в оптике мы имеем в нашем распоряжении мощный арсенал экспериментальных методов как возбуждения так и зондирования молекулярных систем [10], который может быть использован для постановки эксперимента по фотоиндуцированной хиральности.

В данной работе исследуется возможность возбуждения хирально-асимметричных состояний молекулы перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) под действием лазерного импульса со

специально подобранными параметрами. Молекула перекиси водорода (рис. 1а) является простейшей хиральной молекулой геометрия которой неинвариантна относительно преобразования инверсии системы координат  $(X, Y, Z) \rightarrow (X, Y, -Z)$ . После выполнения данного преобразования исходное положение атомов молекулы не может быть восстановлено преобразованием поворота, поскольку торсионные углы  $\pm\theta_{1,2}$  неэквивалентны. Выбор направления вектора  $\mathbf{n}_O$  от одного атома кислорода молекулы ко второму позволяет приписать торсионному углу  $\angle\text{HOOH}$  определенный знак после выбора между правой и левой системой координат. Равновесное значение торсионного угла в газовой фазе в соответствии с теоретическими расчетами и экспериментальными данными  $\theta \simeq \pm 120^\circ$  [11, 12, 13, 14], где положительный знак соответствует показанному на рис. 1а т.н. *d*-состоянию (“правому”), а отрицательный — т.н. *l*-состоянию (“левому”).

Рассмотрим качественно к чему приводит взаимодействие хиральной молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с электромагнитным полем. Наличие зеркальной симметрии между точками минимума торсионного потенциала приводит к тому, что собственные состояния торсионного гамильтониана расщепляются в результате туннелирования через нижний барьер и описываются четными и нечетными волновыми функциями  $\psi_S, \psi_A$  (туннелирование через верхний барьер и связанное с ним дополнительное расщепление пренебрежимо малы [14]). Относительно большая величина расщепления  $\Delta E_0 = 11,4 \text{ см}^{-1}$  соответствует отсутствию стационарных хирально асимметричных состояний, которые до установления равновесия осциллируют с частотой туннелирования относительно стационарных состояний  $\psi_S, \psi_A$ . Соответственно, в случае молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в принципе возможно только достижение осциллирующего эффекта оптического вращения в отличие от тяжелых молекул, для которых период подобных осцилляций может соответствовать сколь угодно большим временам и первоначально возникшее хирально асимметричное состояние стабильно.

Гамильтониан взаимодействия молекулы с электромагнитным полем  $\hat{H}_I = -\sum \mathbf{d}_k \mathbf{E}(\mathbf{r}_k)$  в дипольном ( $H_D$ ) и квадрупольном ( $H_Q$ ) приближениях имеет качественное различие, связанное с тем, что в дипольном приближении (при  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) \rightarrow \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ ) вклады протонов суммируются, а в квадрупольном (при  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) \rightarrow (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_0) \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ ) — вычитаются, вследствие чего  $H_D$  является четной функцией торсионного угла, а  $H_Q$  — нечетной. Для соответствующих недиагональных матричных элементов  $H_D^{12}, H_Q^{12}$  перехода  $S \rightarrow A$  дипольного и квадрупольного гамильтонианов получаем

$$H_D^{12} = 0, \quad H_Q^{12} \neq 0. \quad (1)$$

Отсюда следует, что квадрупольное взаимодействие возбуждает прецессию между состояниями хиральной молекулы, расщепленными под действием туннельного ( $d \leftrightarrow l$ )-перехода между правой и левой хиральными конфигурациями, в то время как дипольное взаимодействие приводит только к модуляции энергии собственных состояний, которая в результате осциллирует с частотой возбуждающего поля. Наличие квадрупольного вклада дает принципиальную возможность реализовать *селективное возбуждение d- или l-энантиомеров* с использованием фундаментального эффекта квантовой оптики — когерентной прецессии двухуровневой системы под действием когерентного импульса электромагнитного поля.

В данной работе обсуждаются условия, при которых этот эффект фотоиндуцированной хиральности (оптической активности) может быть экспериментально зарегистрирован. Обсуждение механизма возбуждения ведется вначале с использованием однофотонной модели, а затем предлагается более реалистичная схема двухфотонного возбуж-

дения с использованием двух лазеров с ортогональными поляризациями. Как показывает приведенный ниже анализ, если в начальный момент времени молекула ориентирована вдоль оси  $Z$ , то в принципе ее можно перевести с помощью лазерного импульса определенной длительности из начального  $S$ - или  $A$ -состояния с равноправно представленными  $d$ - и  $l$ -конфигурациями, не обладающего оптической активностью, в состояние с определенной конфигурацией и соответствующим знаком вращения плоскости поляризации падающего поля. Экспериментальное наблюдение описанного эффекта фотоиндуцированной хиральности может быть выполнено в наиболее чистом виде в парах перекиси водорода, поскольку в жидкой фазе интерпретация результатов осложняется сильным межмолекулярным взаимодействием.

Оценим порядок величины эффекта в модели однофотонного возбуждения. Условие полной ориентации дипольного момента молекул вдоль оси  $Z$  под действием статического поля с напряженностью  $E$  имеет вид  $Eea_H \gg kT$ , что при комнатной температуре соответствует  $E \gg 10^6$  В/см. Если не требовать 100%-ной ориентации молекул, то для значительно более слабых полей можно использовать существенно меньшую степень ориентации  $\varkappa = Eea_H/kT$ , при которой, тем не менее, можно экспериментально определить наличие той или иной хиральной конфигурации молекул, измеряя оптическую активность среды. В частотном диапазоне электронной восприимчивости она в самом грубом приближении может быть оценена в предположении, что  $\varkappa$  описывает долю молекул, строго ориентированных в заданном направлении, в то время как остальная часть молекул неориентирована вдоль поля. Тогда, домножая для получения оценки сверху на описанный малый сомножитель  $\varkappa$  характерную величину удельного вращения  $[\alpha] \sim 10^2$  град·см<sup>3</sup>/г·дм для веществ с наиболее ярко выраженной оптической активностью, получаем для резонансно возбужденной оптической активности при  $E \approx 10^3$  В/см оценку  $\sim 10^{-1}$  град·см<sup>3</sup>/г·дм. Для паров при нормальном давлении и температуре и слоя толщиной 1 дм получаем угол вращения порядка  $10^{-1}$  угловой секунды. Эта величина находится на пределе чувствительности методов линейной поляризационной спектроскопии. Таким образом, даже без учета других осложняющих факторов в схеме однофотонного возбуждения с предварительной ориентацией молекул постоянным электрическим полем наблюдение эффекта лазерно-индуцированного оптического вращения представляется затруднительным.

Другим существенным моментом является конечность времени жизни  $\tau_r$  хирального состояния, обусловленного межмолекулярными столкновениями. Оно, по меньшей мере, должно быть больше времени распространения поля в активной области  $\tau_c = L/c \geq 10^{-10}$  с<sup>-1</sup> и может быть оценено снизу соотношением  $\tau_r = (\mathcal{N}v\sigma)^{-1}$ , где  $\mathcal{N}$  — концентрация молекул,  $v$  — тепловая скорость и  $\sigma$  — сечение столкновений. При атмосферном давлении и комнатной температуре получаем  $\tau_r \sim 10^{-9}$  с<sup>-1</sup>  $> \tau_c$ .

Предлагаемая в данной работе схема бигармонического возбуждения с использованием двух лазерных импульсов удовлетворяет этому ограничению и, кроме того, позволяет эффективно индуцировать заданное хиральное состояние возбуждаемых молекул.

## 2 Теоретическая модель фотоиндуцированной хиральности молекул $\text{H}_2\text{O}_2$

### 2.1 Редуцированная модель динамики свободной молекулы

Для приближенного описания динамики молекулы в поле лазерного излучения целесообразно упростить полный гамильтониан, используя то обстоятельство, что отношение масс протонов и атомов кислорода мало. Тогда динамика протонов может рассматриваться в адиабатическом приближении по координатам атомов кислорода, а учет динамики последних сводится в простейшем случае к усреднению по направлениям единичного вектора  $\mathbf{n}_O = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$ , задающего ориентацию O—O-связи. При этом усреднение по направлению оси  $Z$  (рис. 1а) может быть выполнено при рассмотрении только динамики вращения протонов относительно связи O—O с учетом того, что потенциал связи протонов зависит только от торсионного угла  $\theta = \theta_2 - \theta_1$ .

С учетом этих соображений собственный гамильтониан в редуцированной модели, учитывающей вращения молекулы относительно связи O—O как целого и торсионные колебания, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_H + \hat{H}_\theta, \quad (2)$$

где

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{4m_H r_H^2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\theta}^2}, \quad (3)$$

$$\hat{H}_\theta = -\frac{\hbar^2}{m_H r_H^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta), \quad (4)$$

где  $\tilde{\theta} = (\theta_1 + \theta_2)/2$ ,  $m_H$  — масса протона,  $V(\theta)$  — торсионный потенциал. Колебаниями валентных углов  $\angle\text{НОО}$  для простоты модели здесь пренебрегается.

Начальное состояние молекулы по среднему углу  $\tilde{\theta}$  включает, в дополнение к оговоренной выше неопределенности направления  $\mathbf{n}_O$ , также и неопределенность, связанную с вращением молекулы относительно этого направления, что соответствует третьей вращательной степени свободы молекулы, дополняющей два угла направления  $\mathbf{n}_O$ . При этом соответствующие частоты переходов между уровнями свободного вращения вокруг оси O—O  $\omega_{n \rightarrow n+1} = 7,84 \times (n + 1/2) \text{ см}^{-1}$  в силу (3), (4) в четыре раза меньше соответствующих им частот свободного внутреннего вращения, которое существенно определяется видом торсионного потенциала  $U(\theta)$ .

### 2.2 Фотовозбуждение вращательных степеней свободы молекулы

При воздействии поля  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1 u_1(t) \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$  с огибающей  $u_1(t)$  и частотой  $\omega_1 \gg \omega_{n \rightarrow n+1}$  квантовая специфика соответствующего возбуждения несущественна и отклик описывается классическим уравнением

$$J \frac{d^2 \tilde{\theta}}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial \tilde{\theta}} \mathbf{E}(t) \mathbf{d},$$

где  $J$  — момент инерции молекулы. В нулевом порядке по отклонению в выражении для силы в правой части уравнения и случая не слишком коротких импульсов с длительно-

стью  $\tau_1 \gg 1/\omega_1$  отклик в форме изменения угла  $\tilde{\theta}$  на частоте  $\omega_1$  представляется в виде

$$\Delta\tilde{\theta} \simeq -\frac{\partial \mathbf{E}_1(t)\mathbf{d}}{\partial\tilde{\theta} J\omega_1^2}. \quad (5)$$

Это изменение приводит к модуляции с частотой  $\omega_1$  квадрупольного гамильтониана, воздействующего на внутреннее вращение, и, таким образом, к эффекту частичной ориентации молекулы, проявляющейся в том, что квадрупольный гамильтониан теряет вращательную симметрию. В частности, для случая ориентации оси O—O молекулы вдоль оси Z, т.е.  $\vartheta = 0$ , а поля  $\mathbf{E}_1$  вдоль оси Y, вращательная симметрия сводится к равномерному распределению по углу  $\tilde{\theta}$ , зависимость от которого в квадрупольном моменте представлена функцией  $\sin \tilde{\theta}$ . Ориентация при этом проявляется в том, что в выражении (5), которое принимает вид

$$\Delta\tilde{\theta} \simeq \frac{E_1 d}{2J\omega_1^2} u_1(t) \cos \tilde{\theta} \cos \frac{\theta}{2} \cos(\omega_1 t + \varphi_1), \quad (6)$$

зависимость  $\cos \tilde{\theta}$  от угла повторяет зависимость производной квадрупольного гамильтониана для поля  $\mathbf{E}_2 \parallel X$ , так что

$$\Delta\hat{H}_Q = \partial\hat{H}_Q/\partial\tilde{\theta} \Delta\tilde{\theta} \propto \cos^2 \tilde{\theta}.$$

Оценка по порядку величины для частот видимого диапазона имеет вид

$$\Delta\tilde{\theta} \sim 10^{-10} \sqrt{I_1}, \quad (7)$$

где  $I_1$  — интенсивность поля  $\mathbf{E}_1$  в Вт/см<sup>2</sup>, а угол выражен в радианах. Данная оценка достигает порядка единицы лишь для полей с напряженностью больше внутриаомных.

Динамика торсионных колебаний, соответствующая гамильтониану  $\hat{H}_\theta$ , имеет существенно квантовую природу вследствие относительно небольшой величины массы протона по сравнению с массами более тяжелых атомов. Это проявляется в туннелировании между состояниями  $d$  и  $l$  локальных минимумов потенциала (рис. 1б), что приводит к образованию расщепленных по энергии суперпозиционных собственных состояний  $\psi_S, \psi_A$  с равноправно представленными  $d$ - и  $l$ -конфигурациями, а также к нежесткости молекулярной конфигурации, обусловленной квантовой неопределенностью волновых функций по торсионному углу. Вид торсионного потенциала молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и собственные энергии торсионного потенциала исследовались с использованием как расчетных методов *ab initio*, так и путем обработки результатов спектроскопических экспериментов. На рис. 1б представлена потенциальная функция и структура собственных уровней, заимствованная из [15]. Оценка неопределенности локальных состояний по торсионному углу с использованием выражения для флуктуаций координаты в основном состоянии гармонического осциллятора дает величину  $\sigma_\theta \approx [\hbar/(m_H r_H^2 \omega_0)]^{1/2} \approx 20^\circ$ .

Гамильтониан взаимодействия с лазерным полем  $\hat{H}_I$  в дипольном приближении, учитывающий только смещение заряда протонов, имеет вид

$$\hat{H}_D = -E_L e a_H \Re(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2), \quad (8)$$

где  $a_H$  — расстояние Н—О,  $\mathbf{e}_{1,2}$  — соответствующие единичные векторы направлений протонных связей,  $\mathbf{e}$  — вектор поляризации лазерного поля и  $e$  — заряд протона. Квадрупольная составляющая гамильтониана взаимодействия зависит от выбора центра координат. Смещение центра приводит к появлению дополнительного слагаемого в дипольном члене, которое, однако, мало и может быть отброшено, так как оно описывает

те же качественные особенности взаимодействия, что и основной дипольный вклад. Поэтому следует выбирать центр координат так, как это показано на рис. 1, чтобы получить наипростейший вид гамильтониана. Соответствующее выражение имеет вид

$$\hat{H}_Q = -\mathbf{E}_L \mathbf{d}_Q = -\frac{\mathbf{k} \mathbf{n}_O a_O}{2} E_L e a_H \Re e^{i\mathbf{e}(\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_1)}, \quad (9)$$

где  $a_O$  — расстояние О—О. Данный выбор центра координат на линии О—О при распространении света вдоль этой линии (т.е.  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}_O$ ) приводит к тому, что зависимость квадратурного гамильтониана  $H_Q$  от торсионного угла определяется только нечетной функцией  $\sin \theta/2$ .

Для расчета выражений (8), (9) следует представить вектор поляризации поля в виде  $\mathbf{e} = (e_X, e_Y, 0)$ , где коэффициенты  $e_X, e_Y$  являются в общем случае комплексными числами, и рассчитать соответствующие коэффициенты

$$C_{H_k} = \mathbf{n}_X \cdot \mathbf{n}_{H_k}, \quad S_{H_k} = \mathbf{n}_Y \cdot \mathbf{n}_{H_k},$$

где  $\mathbf{n}_X, \mathbf{n}_Y$  — единичные векторы вдоль осей  $X, Y$ , а  $\mathbf{n}_{H_k}$  — единичные векторы вдоль связей О— $H_k, k = 1, 2$ . В этих обозначениях гамильтонианы (8), (9) принимают вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= -E_L e a_H \Re e^{-i\varphi_L} [e_X (C_{H_1} + C_{H_2}) + e_Y (S_{H_1} + S_{H_2})], \\ \hat{H}_Q &= -\frac{k_L a_O}{2} E_L e a_H \Re e^{-i\varphi_L} [e_X (C_{H_2} - C_{H_1}) + e_Y (S_{H_2} - S_{H_1})], \end{aligned} \quad (10)$$

где  $k_L$  — модуль волнового вектора лазерного поля,  $\varphi_L$  — фаза лазерного поля, а роль операторных координат играют углы поворота  $\theta_{1,2}$  водородных связей. Коэффициенты проектирования дипольных моментов протонов на направления  $X$  или  $Y$  вектора поляризации лазерного поля  $\mathbf{e}$  вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} C_{H_k} &= \mathbf{n}_X \cdot O(\mathbf{n}_{OOH_1}^\perp, \delta_H) O(\mathbf{n}_O, \theta_k) O(\mathbf{n}_{\mathbf{n}_X \mathbf{n}_O}^\perp, \pi/2 - \angle \mathbf{n}_X \mathbf{n}_O) \mathbf{n}_X, \\ S_{H_k} &= \mathbf{n}_Y \cdot O(\mathbf{n}_{OOH_2}^\perp, \delta_H) O(\mathbf{n}_O, \theta_k) O(\mathbf{n}_{\mathbf{n}_X \mathbf{n}_O}^\perp, \pi/2 - \angle \mathbf{n}_X \mathbf{n}_O) \mathbf{n}_X \end{aligned}$$

как скалярное произведение вектора  $\mathbf{n}_{X,Y}$  и вектора, полученного а) вращением вектора  $\mathbf{n}_X$  сначала на угол  $\pi/2 - \angle \mathbf{n}_X \mathbf{n}_O$  в плоскости  $\mathbf{n}_X \mathbf{n}_O$  до получения перпендикуляра к оси  $\mathbf{n}_O$ , который используется как базисная ось для отсчета торсионных углов, б) вращением  $\mathbf{n}_X$  вокруг оси О—О на торсионный угол  $\theta_k$  и в) последующим вращением  $\mathbf{n}_X$  в плоскости ОО $H_k$  на угол  $\delta_H = \theta_H - \pi/2$  до получения единичного вектора вдоль  $\mathbf{n}_{H_k}$ .

С учетом ненулевого значения  $\delta_H$  аналитические выражения для приведенных коэффициентов получаются очень громоздкими, поэтому мы приведем их здесь только в приближении  $\delta_H = 0$ , т.е. для ортогональных направлений водородных связей к оси О—О.<sup>1</sup> Относительная погрешность при этом не превышает  $\sim 10\%$  благодаря малости  $\delta_H \approx 10^\circ$ . Матрица трехмерных вращений на угол  $\alpha$  вокруг оси  $\mathbf{n}$  имеет вид:

$$O(\mathbf{n}, \alpha) = \begin{pmatrix} n_x^2 + n_y^2 \cos \alpha + n_z^2 \cos \alpha & n_x n_y - n_x n_y \cos \alpha - n_z \sin \alpha & n_x n_z - n_x n_z \cos \alpha + n_y \sin \alpha \\ n_x n_y - n_x n_y \cos \alpha + n_z \sin \alpha & n_y^2 + n_x^2 \cos \alpha + n_z^2 \cos \alpha & n_y n_z - n_y n_z \cos \alpha - n_x \sin \alpha \\ n_x n_z - n_x n_z \cos \alpha - n_y \sin \alpha & n_y n_z - n_y n_z \cos \alpha + n_x \sin \alpha & n_z^2 + n_x^2 \cos \alpha + n_y^2 \cos \alpha \end{pmatrix}.$$

С ее использованием результирующие коэффициенты представляются в виде

$$C_{H_1} = \sqrt{1 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \cos \theta_1},$$

<sup>1</sup>При необходимости численные расчеты могут быть выполнены по точным формулам.

$$\begin{aligned}
C_{H_2} &= \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \cos \theta_2}, \\
S_{H_1} &= \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta}\right)^{-1} \times \\
&\quad [-2 \sin(2\varphi - \theta_1) + \sin(2\varphi - 2\vartheta - \theta_1) - 8 \sin(\vartheta - \theta_1) + \sin(2\varphi + 2\vartheta - \theta_1) - \\
&\quad 2 \sin(2\varphi + \theta_1) + \sin(2\varphi - 2\vartheta + \theta_1) + 8 \sin(\vartheta + \theta_1) + \sin(2\varphi + 2\vartheta + \theta_1)] , \\
S_{H_2} &= \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta}\right)^{-1} \times \\
&\quad [-2 \sin(2\varphi - \theta_2) + \sin(2\varphi - 2\vartheta - \theta_2) - 8 \sin(\vartheta - \theta_2) + \sin(2\varphi + 2\vartheta - \theta_2) - \\
&\quad 2 \sin(2\varphi + \theta_2) + \sin(2\varphi - 2\vartheta + \theta_2) + 8 \sin(\vartheta + \theta_2) + \sin(2\varphi + 2\vartheta + \theta_2)] .
\end{aligned} \tag{11}$$

При этом для суммы коэффициентов, определяющих дипольный потенциал, получаем выражения

$$\begin{aligned}
C_{H_1} + C_{H_2} &= C_+ \cos \frac{\theta}{2}, \quad S_{H_1} + S_{H_2} = S_+ \cos \frac{\theta}{2}, \\
C_+ &= 2\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \cos \tilde{\theta}}, \\
S_+ &= 2 \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + 2 \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta}\right)^{-1} \times \\
&\quad [-2 \sin(2\varphi - \tilde{\theta}) - 2 \sin(2\varphi + \tilde{\theta}) + \sin(2\varphi - \tilde{\theta} - 2\vartheta) + \sin(2\varphi + \tilde{\theta} - 2\vartheta) + \\
&\quad 8 \sin(\tilde{\theta} - \vartheta) + 8 \sin(\tilde{\theta} + \vartheta) + \sin(2\varphi - \tilde{\theta} + 2\vartheta) + \sin(2\varphi + \tilde{\theta} + 2\vartheta)],
\end{aligned} \tag{12}$$

которые зависят от торсионного угла как четная функция  $\cos \theta/2$ . Здесь  $\tilde{\theta} = (\theta_1 + \theta_2)/2$  — средний угол поворота водородных связей. Для разностей коэффициентов, определяющих квадрупольный потенциал, получаем выражения, зависящие от торсионного угла как нечетная функция  $\sin \theta/2$ :

$$\begin{aligned}
H_2 - H_1 &= C_- \sin \frac{\theta}{2}, \quad S_{H_2} - S_{H_1} = S_- \sin \frac{\theta}{2}, \\
C_- &= -2\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \sin \tilde{\theta}}, \\
S_- &= \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + 2 \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta}\right)^{-1} [(2 \cos(2\varphi - \tilde{\theta}) - 2 \cos(2\varphi + \tilde{\theta}) - \cos(2\varphi - \tilde{\theta} - 2\vartheta) + \\
&\quad \cos(2\varphi + \tilde{\theta} - 2\vartheta) + 8 \cos(\tilde{\theta} - \vartheta) + 8 \cos(\tilde{\theta} + \vartheta) - \cos(2\varphi - \tilde{\theta} + 2\vartheta) + \cos(2\varphi + \tilde{\theta} + 2\vartheta)].
\end{aligned} \tag{13}$$

Для упрощенного анализа взаимодействия вращательного движения молекулы вокруг оси O—O и торсионных колебаний существенны численные параметры торсионного потенциала  $U(\theta)$ . Соответствующие величины частотного расщепления уровней, заимствованные из [15],  $\Delta E_0 = 11,44 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_1 = 116,34 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_2 = 206,57 \text{ см}^{-1}$ , для  $n \geq 1$  превосходят характерные частоты свободного вращения молекулы как целого, благодаря чему имеется возможность исследовать непосредственно переходы между собственными состояниями торсионного гамильтониана  $\hat{H}_\theta$  в терминах классической вращательной координаты  $\tilde{\theta}$ .

### 3 Динамика фотовозбуждения в двухуровневой модели

В предположении, что частоты перехода между собственными состояниями торсионного гамильтониана  $\hat{H}_\theta$  существенно превосходят частоты вращения протонных связей, можно реализовать резонансное лазерное возбуждение при пренебрежимо малой величине отклонения ориентационных углов молекулы  $\vartheta$ ,  $\varphi$  и малом значении отклонения вращательного угла  $\tilde{\theta}$ . При этом возможно возбуждение симметричного/антисимметричного состояний  $\psi_S$ ,  $\psi_A$  в их когерентную суперпозицию  $C_A\psi_A + C_S\psi_S$ . Для  $S - A$ -переходов с достаточно большим значением энергии перехода  $\Delta E_n$ , отличной от нуля благодаря туннелированию между  $d$ - и  $l$ -состояниями, ее значение может быть оценено как

$$\Delta E \sim \exp\left(-2\sqrt{m_{\text{H}}a_{\text{H}}^2\Delta V\Delta\theta/\hbar}\right),$$

где  $\Delta V$ ,  $\Delta\theta$  — характерные величины высоты и ширины потенциального барьера. При выборе частоты возбуждения, равной резонансной частоте перехода  $\omega_0 = \Delta E_n/\hbar$ , в гамильтонианах (10) существенны только резонансные матричные элементы и рассмотрение торсионной динамики молекулы возможно в двухуровневом приближении.

С учетом установленного вида гамильтонианов (10) имеем

$$\hat{H}_D \propto \cos\theta, \quad \hat{H}_Q \propto \sin\theta.$$

Приведем вид  $2 \times 2$ -матрицы однофотонного гамильтониана взаимодействия  $\hat{H}_L$  для суммарного гамильтониана  $\hat{H}_I = \hat{H}_D + \hat{H}_Q$  для случая линейной поляризации  $e_X = 1$ ,  $e_Y = 0$  (при этом использование циркулярной поляризации в квадрупольном приближении не дает никаких преимуществ в силу того, что поляризация не входит в зависимость квадрупольного момента от координаты  $\theta$  рассматриваемого перехода). С учетом представления гамильтониана взаимодействия через матрицы Паули рассматриваемого перехода получаем

$$\hat{H}_I \rightarrow V_{12}\hat{\sigma}^+ + V_{21}\hat{\sigma}^- = V_{12}(t)\hat{\sigma}_1(t) = V_{12}(0)\cos(\omega_L t + \tilde{\varphi}_L)(\cos\omega_L t\hat{\sigma}_1 + \sin\omega_L t\hat{\sigma}_2),$$

где  $V_{12} = V_{21}$  в силу вещественности собственных функций  $\psi_k$ . После осреднения по осцилляциям поля и атомной поляризации составляющих на частотах  $2\omega_L$  в приближении вращающихся волн (ПВВ) (см., например, [16]) получаем

$$\hat{H}_L = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}QS_{AS}e^{-i\tilde{\varphi}_L} \\ \frac{1}{2}QS_{AS}e^{i\tilde{\varphi}_L} & 0 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где с учетом (10), (12), (13)

$$Q = k_L a_O E_L e a_{\text{H}} \sqrt{1 - \sin^2\vartheta \cos^2\varphi} \sin\tilde{\theta} \quad (15)$$

$\tilde{\varphi}_L$  — начальная фаза лазерного поля, включающая также фазовую добавку, определяемую в соответствии с (10) поляризацией поля и ориентацией молекулы;

$$S_{AS} = \int_{-\pi}^{\pi} \psi_A(\theta) \sin\frac{\theta}{2} \psi_S(\theta) d\theta \quad (16)$$



— безразмерный матричный элемент, описывающий эффект туннелирования.

В результате гамильтониан (14) описывается матрицей

$$\hat{H}_\Omega = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar\delta}{2} & \frac{Q}{2}S_{AS}e^{-i\tilde{\varphi}_L} \\ \frac{Q}{2}S_{AS}e^{i\tilde{\varphi}_L} & \frac{\hbar\delta}{2} \end{pmatrix}, \quad (17)$$

где  $\delta = \omega_L - \omega_{12}$  — расстройка лазерного поля. Этот оператор может быть выражен через матрицы Паули в виде

$$\hat{H}_\Omega = \frac{\hbar}{2}\vec{\Omega} \cdot \hat{\sigma}, \quad \vec{\Omega} = (-\delta, QS_{AS} \cos \tilde{\varphi}_L, \sin \tilde{\varphi}_L). \quad (18)$$

Соответствующий оператору (17) оператор временной эволюции

$$U(t) = T \exp\left[(-i/\hbar) \int \hat{H}_\Omega dt\right]$$

может быть рассчитан аналитически для случаев а) прямоугольного импульса  $E_L = \text{const}$  или б) нулевой расстройки  $\delta = 0$  по формулам:

$$\begin{aligned} ) \quad U(t) &= \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \hat{I} - i \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \left[ -\frac{\delta}{\Omega} \hat{\sigma}_3 + \frac{QS_{AS}}{\Omega} (\hat{\sigma}_1 \cos \tilde{\varphi}_L + \hat{\sigma}_2 \sin \tilde{\varphi}_L) \right], \\ ) \quad U(t) &= \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) \hat{I} - i \sin\left(\frac{\Phi}{2}\right) (\hat{\sigma}_1 \cos \tilde{\varphi}_L + \hat{\sigma}_2 \sin \tilde{\varphi}_L), \end{aligned} \quad (19)$$

где  $\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$  — полная частота Раби,  $\Omega_0 = QS_{AS}$  — частота Раби,  $\Phi = \int \Omega(t) dt$  — угол лазерного импульса.

При  $\delta = 0$  в соответствии с (19б) начальные некогерентные состояния, представляемые в виде  $\hat{\rho}_0 = \hat{I}/2 + w\hat{\sigma}_3/2$  ( $-1 \leq w \leq 1$ ), преобразуются в состояния

$$\hat{\rho}_t = \frac{1}{2} \left[ \hat{I} + w(\cos \Phi \hat{\sigma}_3 - \sin \Phi \sin(\omega_L t + \tilde{\varphi}_L) \hat{\sigma}_1 - \sin \Phi \cos(\omega_L t + \tilde{\varphi}_L) \hat{\sigma}_2) \right], \quad (20)$$

где в дополнение к преобразованию (19) учитывается свободная прецессия на частоте лазерного поля, применяемая в стандартной форме теории взаимодействия [17] и ПВВ к операторам физических величин. Составляющие с  $\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2$  описывают вклад когерентной суперпозиции состояний  $\psi_S, \psi_A$ . В частности, для нижнего начального состояния, соответствующего  $w = 1$  при  $\omega_L t + \tilde{\varphi}_L = \pi/2$ ,  $\pi/2$ -импульс, для которого  $\Phi = \pm\pi/2$ ,  $\cos \Phi = \pm 1$  в (20) и  $\Phi/2 = \pm\pi/4$ ,  $\cos(\Phi/2) = \pm 1/\sqrt{2}$  в (19б), осуществляет переброс из начального состояния  $\psi_S$  в хиральные состояния  $\psi_{1,2} = (\psi_S \pm \psi_A)/\sqrt{2}$ , которым соответствуют матрицы плотности  $(\hat{I} \mp \hat{\sigma}_1)/2$ . Таким образом, для фиксированных углов

$$\Theta = (\vartheta, \varphi, \tilde{\theta})$$

возможно выбором соответствующих параметров лазерного импульса перевести молекулу со 100%-ой вероятностью в  $d$ - или  $l$ -состояние. Однако, в общем случае результирующее преобразование состояния должно быть усреднено по углам  $\Theta$ .

Данное усреднение может быть выполнено с использованием стандартной супероператорной техники расчетов [18]. Для результата возбуждения (20) некогерентного начального состояния, выполняя усреднение только по значениям знака параметра  $Q$ , зависящего от угла  $\tilde{\theta}$  ориентации водородных связей вдоль оси  $X$ , который в (20) входит в фактор  $\sin \Phi$ , получаем следующую структуру матрицы плотности:

$$\hat{\rho}_t = (\hat{I} - w \cos \Phi \hat{\sigma}_3)/2.$$

Это означает, что в отсутствие преимущественной ориентации молекул по углу  $\tilde{\theta}$  матрица плотности преобразуется некогерентным образом, т.е. диагональные матрицы плотности преобразуются в диагональные. В процессе этого преобразования симметрия состояния —  $S$  или  $A$  — не меняется, а квадрат модуля волновой функции сохраняет зеркальную симметрию относительно преобразования  $\theta \rightarrow -\theta$ . Таким образом, для нарушения зеркальной симметрии необходимо предварительно ориентировать молекулы.

### 3.1 Возбуждение предварительно ориентированных молекул

Если имеется неоднородность в распределении углов  $\tilde{\theta}$ , обусловленная наличием направления преимущественной ориентации молекул, то возбуждение некогерентных состояний может содержать когерентную компоненту, с которой связано возбуждение хиральных состояний, отличных от  $\psi_A$ ,  $\psi_S$ . Скалярной характеристикой степени хиральности является среднее значение

$$\chi = 2 \left( \langle \psi_l | \hat{\rho} | \psi_l \rangle - \frac{1}{2} \right) = -2 \left( \langle \psi_d | \hat{\rho} | \psi_d \rangle - \frac{1}{2} \right), \quad (21)$$

где

$$\psi_{l,d} = \frac{1}{2}[\psi_S \pm \psi_A]$$

описывают, соответственно, левое и правое хиральные состояния, которым при  $\hat{\rho} = |\psi_{l,d}\rangle \langle \psi_{l,d}|$  соответствуют значения степени хиральности  $\chi = \pm 1$ . Для состояния  $\hat{\rho}(t)$ , возбужденного прямоугольным лазерным импульсом длительности  $\tau_p$  с фазой импульса  $\Phi = \Omega \tau_p$ , соответствующая зависимость степени хиральности возбужденного состояния от расстройки  $\delta$  и фаз  $\Phi$ ,  $\tilde{\varphi}_L$  поддается аналитическому расчету.

Для нулевой расстройки аналитическая зависимость степени хиральности от угла и фазы лазерного импульса имеет вид

$$\chi = -\sin \Phi \sin \tilde{\varphi}_L.$$

Для ненулевой расстройки количественная зависимость показана на рис. 2а. Существенным моментом является зависимость эффекта от фазы лазерного поля.

## 4 Схема эксперимента по наблюдению фотоиндуцированной хиральности в $\text{H}_2\text{O}_2$

С учетом проанализированной специфики молекулы перекиси водорода можно следующим образом конкретизировать возможный эксперимент по наблюдению фотовозбужденной оптической активности как индикатора нарушенной зеркальной симметрии.

В качестве рабочей системы двух уровней наиболее подходящей представляется  $S - A$ -переход с  $n = 1$ , которому соответствует длина волны  $\lambda \simeq 86$  мкм и частота  $\omega_{12} = 116,34$  см $^{-1}$ , существенно превосходящая соответствующую частоту для  $n = 0$  (11,44 см $^{-1}$ ). Для создания населенности на этом переходе проще всего использовать рамановское возбуждение двумя лазерами, отстроенными на частоту  $S - S$ -перехода  $n = 0 \rightarrow n = 1$ . Поскольку при этом используются только дипольно активные переходы, мы можем получить в активном объеме среды режим практически полного насыщения, так что на этой стадии нет существенных ограничений и можно для оценки начальной населенности рассматриваемого перехода исходить из величины  $n_S \sim 1$ .

Ввиду осциллирующего характера степени хиральности, возбуждаемой в рассматриваемой схеме, представляется целесообразным использовать для зондирования лазерное поле на частоте  $\omega_1$ , а для регистрации использовать другую частоту  $\omega_2$ , отличающаяся на частоту прецессии степени хиральности  $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{12}$ , что может быть эффективно реализовано с помощью двух скрещенных поляризаторов. Регистрация ненулевой поляризации выходного поля, перпендикулярного зондирующему, соответствует регистрации эффекта вращения. При этом зондирующее поле может быть одновременно использовано для реализации эффекта, аналогичного описанной в п. 1 ориентации электростатическим полем. Согласно (6) оно приводит к угловому смещению на этой частоте. Соответственно, квадрупольный гамильтониан, отвечающий возбуждению другим лазерным полем на частоте  $\omega_2$  и с направлением поляризации вдоль оси  $X$ , с учетом (15) получает добавку на резонансной частоте  $\omega_{12}$  в виде изменения

$$\Delta Q = \frac{E_1 E_2 e^2 a_{\text{H}}^2}{8J\omega_1^2} k_L a_O \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \cos^2 \tilde{\theta} u_1(t) u_2(t). \quad (22)$$

При этом дополнительная зависимость от торсионного угла вида  $\cos(\theta/2)$  должна быть включена в матричный элемент (16), что сводится к замене  $\sin(\theta/2) \rightarrow (\sin \theta)/2$ , причем этот матричный элемент также отличен от нуля, а дополнительная временная зависимость от времени вида  $\cos(\omega_1 t + \varphi_1)$  сводится к замене лазерной частоты  $\omega_L \rightarrow \omega_1 - \omega_2$  и фазы  $\tilde{\varphi}_L \rightarrow \varphi_1 - \varphi_2$ . Оценка (22) по порядку величины дает

$$\Delta Q \tau_p / \hbar \sim 10^{-4} \sqrt{I_1 I_2} \tau_p,$$

где длительность импульсов  $\tau_p$  выражена в секундах, а интенсивности  $I_1, I_2$  в Вт/см $^2$ . Соответственно, для получения эффекта действия  $\pi/2$ -импульса при длительностях импульсов  $\sim 1$  нс среднее геометрическое интенсивностей используемых импульсов должно быть порядка  $I_0 = 10^4 / \tau_p \sim 10^{13}$  Вт/см $^2$ . Эта величина определяет требования к мощностям используемых лазеров для достижения регистрируемого эффекта.

Минимальная величина измеряемого угла вращения  $\varphi_{\text{min}}$  в сочетании с ожидаемой величиной углового вращения  $\alpha = \Delta\varphi/\Delta L$  определяют длину  $L$  активной области. Для  $\alpha$  можно исходить из оценки  $\alpha = k_L^2 a_O (\varepsilon - 1)$ , где  $\varepsilon - 1 \sim 10^{-4}$  — характерная величина дисперсии в видимом диапазоне для паров  $\text{H}_2\text{O}_2$  при атмосферном давлении, реализуемом путем соответствующего нагрева кюветы. Данная оценка основана на предположении, что для хирального состояния молекулы порядок удельного вращения по сравнению с эффектом линейной поляризации содержит малый параметр  $k_L a_O \sim 10^{-3}$ . Соответствующая минимальная длина активной области имеет вид  $L = \varphi_{\text{min}}/\alpha$ , что при  $\varphi_{\text{min}}$  порядка одной угловой секунды составляет  $L \sim 10^{-2}$  см. Существенно отметить, что это как раз порядок длины волны, соответствующей свободной прецессии рассматриваемого перехода. Тем самым эффекты распространения на частоте перехода относительно

мало существенны. Соответствующей минимальной величине сечения перетяжки лазерных пучков в активной области  $w_0^2 = \lambda_L L / \pi$  [9] отвечает величина импульсной мощности лазеров

$$W_L = I_0 w_0^2,$$

что для описанных значений параметров составляет величину порядка  $10^7$  Вт.

Геометрия двухчастотной схемы эксперимента представлена на рис. 2б. Для регистрации эффекта оптического вращения может быть использовано излучение на любой из двух частот  $\omega_{1,2}$ . В данной схеме эксперимента усреднение по ориентациям выражается только в неопределенности частоты Раби за счет зависимости  $\cos^2 \tilde{\theta}$ , не приводящей, в отличие от метода электростатической ориентации, к уменьшению отклика по порядку величины эффекта. Для того, чтобы возбуждающее поле на частоте  $\omega_2$  не мешало регистрации эффекта на той же частоте, необходимо слегка скрестить пучки, так, чтобы это существенно не сказывалось на распределении поля в активной области.

## 5 Заключение

Приведенный анализ указывает на возможность управляемого возбуждения и регистрации оптическими методами состояний молекул с нарушенной зеркальной симметрией. Внедрение методов нелинейной оптики в исследование природы хиральных состояний означало бы появление эффективного источника новой информации о динамических параметрах молекул, определяющих конформационные свойства хиральных состояний.

Данная работа была инициирована профессором Н.И.Коротеевым, посвятившим последние годы своей короткой жизни изучению загадки хиральной чистоты в Природе. Одной из основных его идей здесь было применение методов нелинейной оптики к исследованию проблемы. Он надеялся, что на этом пути могут быть разработаны не только новые высокочувствительные методы нелинейно-оптической диагностики сред с хиральной симметрией, но и возможно поняты механизмы контролируемого управления хиральностью. Уйдя безвременно из жизни, он не завершил намеченного. . . Однако, его идеи продолжают жить в трудах его последователей и учеников и авторы посвящают данную работу светлой памяти Н.И.Коротеева.

Работа частично поддержана грантом РФФИ №96-15-96460 «Школа С. А. Ахманова и Р. В. Хохлова по нелинейной оптике и лазерной физике». Авторы также признательны В. И. Тюлину за предоставление последних данных относительно потенциала внутреннего вращения молекулы перекиси водорода и А. Ю. Чикишеву за обсуждение постановки возможного эксперимента.

## Список литературы

- [1] В. А. Аветисов, В. И. Гольданский, УФН, **166**, 874 (1996).
- [2] А. И. Китайгородский, *Введение в физику*, М.: Наука, 1973.
- [3] D. C. Walker, ed., *Origins of optical activity in nature*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [4] W. Thiemann, ed., *Generation and amplification of chirality in chemical systems*, Reidel, Dordrecht, 1981.

- [5] B. Y. Zel'dovich, D. B. Saakyan, I. I. Sobelman *Sov. Phys. JETP Lett.* **25**, p. 94, 1977.
- [6] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. C. Sandars *Chem. Phys.* **73**, p. 2329, 1980.
- [7] S. Weinberg *Phys. Rev. Lett.* **19**, p. 1264, 1967.
- [8] A. Salam, "Elementary particles theory", in *Proc. of the 8th Noble Symposium*, p. 367, 1968.
- [9] В. Демтрёдер, *Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента* (Пер. с англ.), М.: Наука, 1985.
- [10] С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, М.: Наука, 1981.
- [11] Y. Amako, P. A. Goguère *Can. J. Chem.* **40**, p. 765, 1962.
- [12] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Gross *J. Chem. Phys.* **36**, p. 1311, 1962.
- [13] W. R. Busing, H. A. Levy, "Crystal and molecular structure of hydrogen peroxide: A neutron-diffraction study", *J. Chem. Phys.* **42**, p. 3054, 1965.
- [14] В. И. Тюлин, П. А. Л. Бачи-Том, В.К.Матвеев, "Вычисление равновесной структуры молекулы  $H_2O_2$  и уточнение ее торсионного потенциала", *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2 химия* **39(2)**, с. 75, 1998.
- [15] П. А. Л. Бачи-Том, *Некоторые методы уточнения потенциальных функций внутреннего вращения*. Канд. дисс., МГУ, хим. фак-т, декабрь 1998.
- [16] Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, М.: Мир, 1973.
- [17] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М.: Наука, 1974.
- [18] Б. А. Гришанин, *Квантовая электродинамика для радиофизиков*, М.: Изд-во МГУ, 1981.

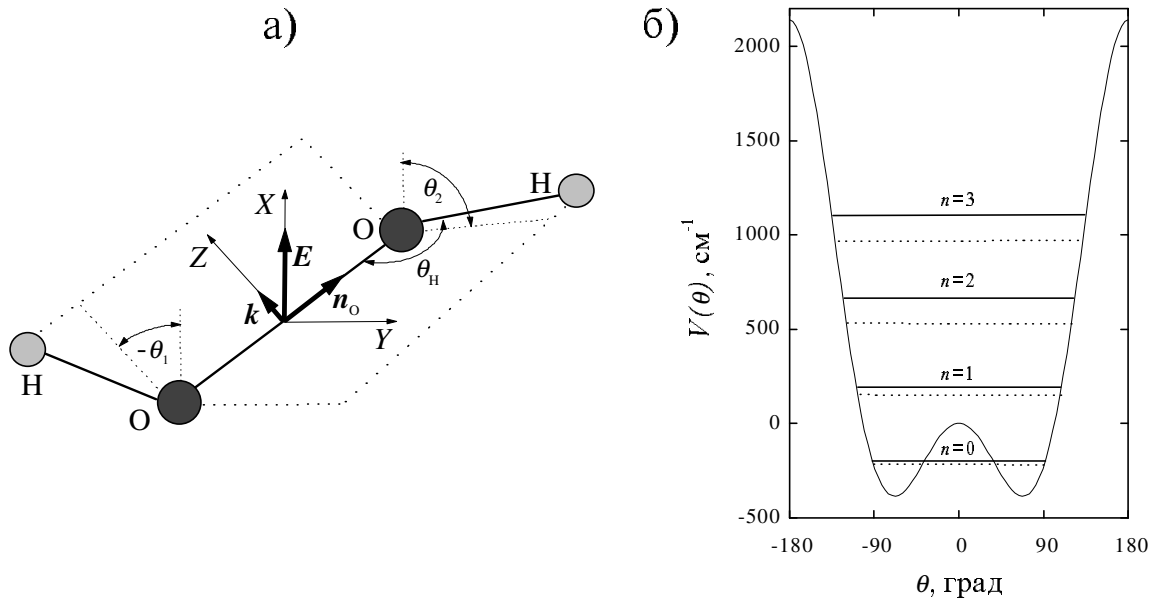


Рис. 1: а) Геометрия молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $d$ -конфигурации. Волновой вектор  $\mathbf{k}$  лазерного поля  $\mathbf{E}$  направлен вдоль оси  $Z$ ,  $\mathbf{n}_O$  — вектор направления  $\text{O}-\text{O}$ -связи,  $\theta_{1,2}$  — торсионные углы относительно плоскости  $X\mathbf{n}_O$ , равновесное значение валентных углов  $\theta_H \approx 100^\circ$ ,  $a_O \approx 1,461 \text{ \AA}$ ,  $a_H = 0,964 \text{ \AA}$  — длины связей  $\text{O}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{H}$ , соответственно. б) Модельная функция торсионного потенциала  $V(\theta)$  в зависимости от торсионного угла  $\theta$  и положение нижних энергетических уровней для симметричного (точки) и антисимметричного (сплошная линия) состояний.

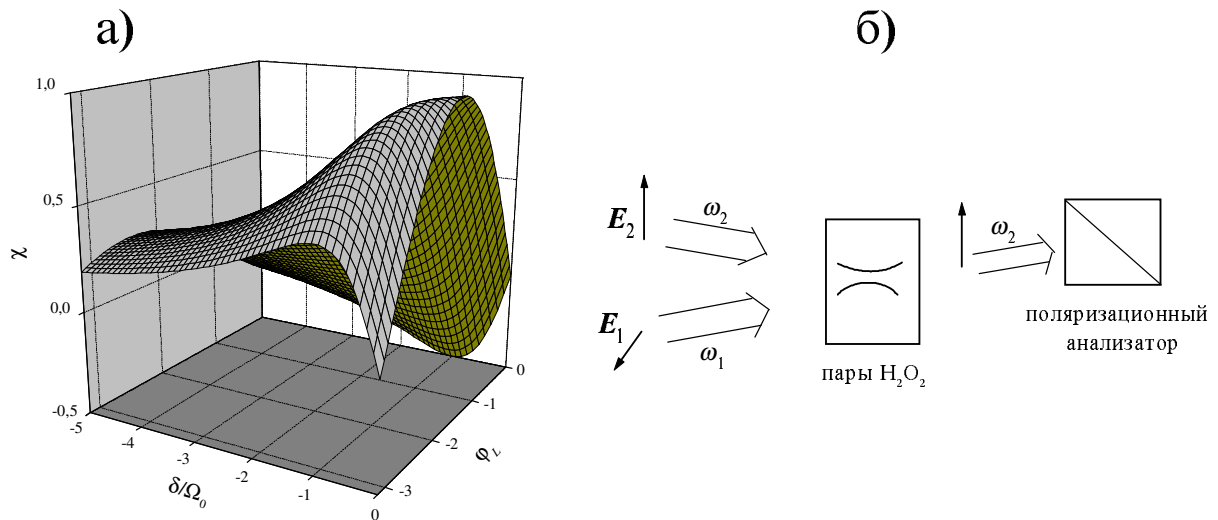


Рис. 2: а) Зависимость степени хиральности  $\chi$  возбужденного состояния от относительной расстройки  $\delta/\Omega_0$  и фазы  $\varphi_L$  лазерного поля. б) Схема эксперимента с двухчастотным возбуждением. Излучение одного из лазеров используется также в качестве зондирующего излучения.