

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ИЗОТРОПНЫХ РАЦЕМИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С. С. Бычков, Б. А. Гришанин, В. Н. Задков*

*Физический факультет и Международный лазерный центр
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 ноября 2000 г.

Проблема направленного лазерного синтеза энантиомеров в изотропной рацемической смеси хиральных молекул проанализирована с учетом вращательных степеней свободы молекул. Показано, что хиральность поляризационной структуры лазерного поля является наиболее общим необходимым условием для лазерной дистилляции изотропной нерацемической смеси хиральных молекул с изотропным распределением по углам Эйлера. В приближении электродипольного взаимодействия необходимая конфигурация поля может быть обеспечена за счет некопланарности векторов поляризации компонент лазерной накачки. Предложена и рассчитана соответствующая экспериментальная схема преобразования изотропной рацемической смеси с использованием трехкомпонентного импульсного лазерного поля. Показано, что эквивалентным выражением условия возможности лазерного управления хиральностью в изотропной среде является ненулевое количество информации связи входа и выхода в информационном канале лазерное поле–хиральное состояние молекулы.

PACS: 33.15.-e

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно обсуждается проблема направленного обогащения рацемической смеси из лево- (*L*-энантиомеры) и правоориентированных (*D*-энантиомеры) хиральных молекул с помощью лазерного излучения. На сегодняшний день существуют два подхода к решению данной проблемы. Один из них состоит в селекции энантиомеров одного типа без изменения их ядерной конфигурации (сценарий лазерного селектирования энантиомеров в рацемической смеси). Такой механизм был предложен в [1], где была показана возможность дерацемизации смеси с помощью циркулярно поляризованного лазерного излучения с неравномерным распределением интенсивности по сечению пучка.

Другой подход основан на фотоиндуцированном синтезе энантиомеров одного типа из энантиомеров другого типа (лазерный синтез энантиомеров в рацемической смеси). Синтез энантиомеров, или так называемый сценарий лазерной дистилляции энантиомеров в рацемической смеси, очевидно, возмо-

жен только в том случае, если фотоиндуцированная динамика *L*-энантиомера отлична от динамики *D*-энантиомера. Было предложено несколько моделей дистилляции рацемической смеси [2–5]. В частности, предлагалось дерацемизировать изначально рацемическую смесь энантиомеров, облучая ее циркулярно поляризованным светом [2, 4]. Однако оценки процентного соотношения энантиомеров в этом случае дают неутешительный результат — разница составляет лишь $10^{-6}\%$. По этому показателю схема когерентного управления хиральностью, предложенная Шапиро [5], кажется более продуктивной. Однако выполненный в [5] теоретический анализ применим только к средам с ориентированными молекулами и требует качественной модификации при рассмотрении изотропных сред (в газообразном, жидком или аморфном состояниях). Отметим также, что когерентное управление хиральностью эффективно лишь в случае небольших хиральных молекул с массой $M \lesssim 10^3 m_H$, где m_H — масса протона. Например, активными средами здесь могут являться пары перекиси водорода, растворы алкалоидных молекул и т. д. В случае же более сложных

*E-mail: Grishan@comsim1.ilc.msu.su

энантиомеров существенным становится перераспределение энергии лазерных импульсов по многим степеням свободы таких молекул, и когерентное управление хиральностью сильно затруднено.

В настоящей статье исследуется роль изотропного распределения по вращательным степеням свободы молекул в процессе лазерной дистилляции энантиомеров из рацемической смеси хиральных молекул для любых возможных сценариев дистилляции (разд. 2). Показано, что при изотропном распределении хиральных молекул по ориентационным углам Эйлера в рацемической смеси сценарий когерентного синтеза энантиомеров, предложенный в [5], обречен на неудачу. В разд. 3, 5 предложен и проанализирован модифицированный сценарий лазерной дистилляции энантиомеров из рацемической смеси хиральных молекул, позволяющий эффективно синтезировать энантиомеры заданной симметрии. Качественная интерпретация описанного критерия физической реализуемости схем направленного лазерного синтеза в терминах теории информации дана в разд. 4. В заключение приведены основные выводы данной работы.

2. АНАЛИЗ СЦЕНАРИЕВ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА ЭНАНТИОМЕРОВ ИЗ РАЦЕМИЧЕСКОЙ СМЕСИ С УЧЕТОМ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Предположим, что состояние ядерной конфигурации стабильного энантиомера¹⁾, принадлежащее основному электронному уровню, зависит от одной реакционной координаты θ и углов Эйлера $\mathbf{O} = (\varphi, \vartheta, \tilde{\theta})$, характеризующих вращение молекулы как целого. В приводимом ниже анализе для простоты предполагается, что состояние всех остальных внутримолекулярных степеней свободы фиксировано и, соответственно, при расчете динамики молекулы их изменение не учитывается. В случае стабильных энантиомеров характерный для хиральных молекул двухъямный по реакционной координате потенциал обладает высоким барьером, так что туннельное расщепление практически отсутствует и собственные состояния гамильтониана $|L\rangle = \psi_L(\theta)$, $|D\rangle = \psi_D(\theta)$ в основном электронном состоянии равновероятно представлены в термодина-

мически равновесной статистической смеси соответствующих этим состояниям L - и D -энантиомеров, образующих рацемическую смесь. Наличие высокого потенциального барьера в практически интересных случаях больших молекул обусловлено значительной массой M энантиомера. В этом случае вращения энантиомера как целого являются классическими, так как $\hbar\omega_{n,n+1} \ll kT$, где $\omega_{n,n+1}$ — частоты вращательных переходов. Свободная динамика такого энантиомера описывается в терминах состояний, зависящих от единственной реакционной координаты θ (т.е. $|L\rangle \rightarrow \psi_L(\theta)$, $|D\rangle \rightarrow \psi_D(\theta)$), а роль углов Эйлера \mathbf{O} сводится к классическому усреднению по начальному распределению, неизменному за время лазерного воздействия.

Рассмотрение уже этой простейшей модели свободной динамики для изотропной среды выявляет фундаментальную роль вращательной симметрии. Ее учет приводит к невозможности реализовать когерентное управление хиральностью в изотропной рацемической смеси для поляризационной конфигурации полей, все векторы поляризации которых принадлежат одной плоскости, т.е. компланарны.

Основной квантовомеханической переменной, определяющей избыток L -энантиомеров в смеси, т.е. степень ее нерацемичности, является оператор хиральности $\hat{\chi} = |L\rangle\langle L| - |D\rangle\langle D|$. Собственными векторами $\hat{\chi}$ являются $|L\rangle$ - и $|D\rangle$ -состояния, а собственными значениями — ± 1 . В матричном представлении в базисе состояний $|L\rangle$ и $|D\rangle$ оператор хиральности представляется матрицей Паули $\hat{\sigma}_z$. Общие алгоритмы построения оператора степени хиральности в координатном представлении можно найти в работах [6, 7], в соответствии с которыми $\hat{\chi}$ является псевдоскаляром, т.е. $\hat{R}^{-1}\hat{\chi}\hat{R} = -\hat{\chi}$, где \hat{R} — оператор инверсии, соответствующий отражению радиуса-вектора $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$.

Оператор инверсии \hat{R} в подпространстве собственных функций $|L\rangle, |D\rangle$ основного электронного состояния описывается соотношениями $\hat{R}|L\rangle = |D\rangle$, $\hat{R}|D\rangle = |L\rangle$. Избыток L -энантиомеров или степень хиральности при фиксированных углах Эйлера \mathbf{O} выражается через оператор степени хиральности $\hat{\chi}$, супероператор перехода $S_I(\mathbf{O})$, который описывает преобразование матрицы плотности $\hat{\rho}_0 \rightarrow \hat{\rho}_t$ за время t , и оператор свободной временной эволюции

$$\hat{U}_0(\tau) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\tau\right],$$

где \hat{H}_0 — собственный гамильтониан молекулы. Супероператорный характер преобразования матрицы плотности при этом обусловлен наличием в общем

¹⁾ Под стабильными будем понимать энантиомеры, время туннелирования между различными хиральными состояниями которых велико, по крайней мере, по сравнению со временем проведения эксперимента.

случае процессов затухания. Для ансамбля молекул, распределенных по ориентационным углам, степень хиральности включает дополнительное усреднение по углам Эйлера:

$$\chi = \left\langle \text{Tr} \left[\hat{\chi} \hat{U}_0 \mathcal{S}_I(\mathbf{O}) \hat{\rho}_0 \hat{U}_0^{-1} \right] \right\rangle_{\mathbf{O}}. \quad (1)$$

Далее при этом усреднении распределение по углам предполагается изотропным.

Супероператор перехода, описывающий фотоиндуцированную динамику хиральной молекулы с учетом релаксационных процессов по реакционной координате при пренебрежении вращением молекулы как целого, имеет вид

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_I(\mathbf{O}) = \\ = T \exp \left\{ \int_0^t \left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{U}_0^{-1} \hat{H}_I \hat{U}_0, \odot] + \mathcal{L}_r \right) d\tau \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где T — оператор хронологического упорядочения; выражение вида $[\hat{A}, \odot]$ с символом подстановки \odot описывает супероператор коммутирования преобразуемой матрицы плотности с оператором \hat{A} ; $\hat{H}_I = -\mathbf{E}\hat{\mathbf{d}} - \mathbf{E}\hat{\boldsymbol{\mu}}$ — гамильтониан взаимодействия молекулы с составным лазерным полем

$$\mathbf{E} = \text{Re} \sum_k \boldsymbol{\varepsilon}_k(t) e^{-i\omega_k t},$$

$\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента ядерной конфигурации молекулы, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ — оператор электронного дипольного момента, \mathcal{L}_r — релаксационный лиувиллиан, учитывающий релаксационные процессы в молекуле [8].

В супероператорном представлении, т. е. применительно к операторам квантовомеханических величин, операция инверсии молекулы представляется супероператором $\mathcal{R}^{-1} = \hat{R}^{-1} \odot \hat{R}$, а применительно к матрицам плотности — супероператором $\mathcal{R} = \hat{R} \odot \hat{R}^{-1}$. Для рацемической смеси молекул, полагая начальное состояние невозбужденным, имеем

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{2} (|L\rangle \langle L| + |D\rangle \langle D|),$$

а с учетом симметрии собственного гамильтониана молекулы относительно инверсии $\mathcal{R}^{-1} \hat{H}_0 = \hat{H}_0$ (в рассматриваемой модели, не включающей слабые взаимодействия, гамильтониан \hat{H}_0 представляется скаляром). Тогда из тождества

$$-\chi \equiv \left\langle \text{Tr} [(\mathcal{R}^{-1} \hat{\chi}) \hat{U}_0 \mathcal{S}_I \hat{\rho}_0 \hat{U}_0^{-1}] \right\rangle_{\mathbf{O}}$$

и с учетом симметрии начального состояния ($\mathcal{R} \hat{\rho}_0 = \hat{\rho}_0$) следует, что

$$-\chi = \left\langle \text{Tr} [\hat{\chi} \hat{U}_0 (\mathcal{R} \mathcal{S}_I \mathcal{R}^{-1} \hat{\rho}_0) \hat{U}_0^{-1}] \right\rangle_{\mathbf{O}}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{R} \mathcal{S}_I \mathcal{R}^{-1} = T \times \\ \times \exp \left\{ \int_0^t \left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{U}_0^{-1} (\mathcal{R}^{-1} \hat{H}_I) \hat{U}_0, \odot] + \mathcal{R} \mathcal{L}_r \mathcal{R}^{-1} \right) d\tau \right\}. \end{aligned}$$

Используя соотношение (3), покажем, что эффект лазерной дистилляции энантиомеров из рацемической изотропной смеси полностью исчезает, когда многокомпонентное лазерное поле ахирально, т. е. векторы поляризаций компонент лазерного поля компланарны. Информационный смысл этого качественного результата раскрывается в разд. 4.

Преобразование инверсии гамильтониана взаимодействия \hat{H}_I в выражении (3) эквивалентно инверсии оператора дипольного момента $\mathcal{R}^{-1} \hat{\mathbf{d}} = -\hat{\mathbf{d}}$, что, в свою очередь, эквивалентно инверсии вектора напряженности электромагнитного поля \mathbf{E} . Поскольку релаксационный лиувиллиан \mathcal{L}_r инвариантен относительно инверсии $\mathcal{R} \odot \mathcal{R}^{-1}$, то из (3) непосредственно следует, что при инверсии поляризационной конфигурации многокомпонентного лазерного поля степень хиральности χ изменит знак. Операцию инверсии можно разложить на зеркальное отражение относительно произвольной плоскости и соответствующий поворот. Если поляризационная конфигурация лазерного поля компланарна, то операция инверсии в таком случае сводится к простому повороту, так как поляризационная конфигурация поля в этом случае инвариантна по отношению к зеркальному отражению относительно плоскости, в которой лежат все векторы поляризации лазерного поля. При изотропном распределении молекул степень хиральности χ согласно (1) также инвариантна относительно любого поворота поляризационной конфигурации поля. Суммируя эти утверждения, получаем, что в случае ахирального лазерного поля χ инвариантна по отношению к операции инверсии. Из (3) при этом следует, что $\chi = -\chi$, т. е. $\chi = 0$.

Таким образом, изложенный выше анализ показывает, что при компланарной поляризационной конфигурации лазерного поля и изотропном распределении по углам Эйлера переходы $D \rightarrow L$ и $L \rightarrow D$ всегда взаимно компенсируются и рацемический характер начального состояния сохраняется.

В сценарии лазерной дистилляции энантиомеров из изотропной рацемической смеси симметрия пере-

ходов $L \rightarrow D$ и $D \rightarrow L$, появляющаяся при усреднении по изотропно распределенным углам Эйлера, может быть нарушена двумя способами. Первый может быть основан на дополнительной ориентации молекул по углам Эйлера лазерным полем. Подобная схема была рассмотрена в [9, 10] применительно к парам молекул перекиси водорода. Однако в случае более тяжелых молекул для подобной ориентации требуются интенсивности лазерных полей, приближающиеся к внутриаомным. Второй способ, рассматриваемый в разд. 3, может быть в соответствии с приведенным выше анализом основан на использовании многокомпонентного лазерного поля с некопланарной поляризационной конфигурацией, действующего на внутримолекулярные степени свободы энантиомеров. Рассматриваемое обобщение сценария лазерной дистилляции [5] основано на использовании трех линейно поляризованных лазерных субпикосекундных импульсов, векторы поляризации которых некопланарны. Использование некопланарных векторов поляризации необходимо, поскольку только такая система векторов обладает свойством хиральности, которое присуще только трехмерному пространству и отсутствует в одномерном и двумерном случаях. При взаимодействии с молекулой такое поле содержит информацию о хиральности даже при локальном характере взаимодействия, т. е. в дипольном приближении. Циркулярно же поляризованное поле в этом приближении (т. е. рассматриваемое в одной точке) не проявляет своей хиральности, которая связана с направлением распространения поля и проявляется лишь при нелокальном взаимодействии.

3. СЦЕНАРИЙ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА ЭНАНТИОМЕРОВ В ИЗОТРОПНЫХ РАЦЕМИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В схеме когерентного управления хиральностью в рацемической смеси хиральных молекул [5] принимается следующая модель свободной динамики молекул. Потенциал по реакционной координате θ , соответствующий возбужденному электронному состоянию, является квазигармоническим с минимумом при $\theta = 0$. Первые состояния ядерной конфигурации возбужденного электронного уровня $|1\rangle$, $|2\rangle$ описываются соответственно симметричными и антисимметричными относительно $\theta = 0$ волновыми функциями. Частота перехода из состояния $|1\rangle$ в $|2\rangle$ лежит в инфракрасном диапазоне частот. При этом без учета рассмотренных в разд. 2 ограничений, спе-

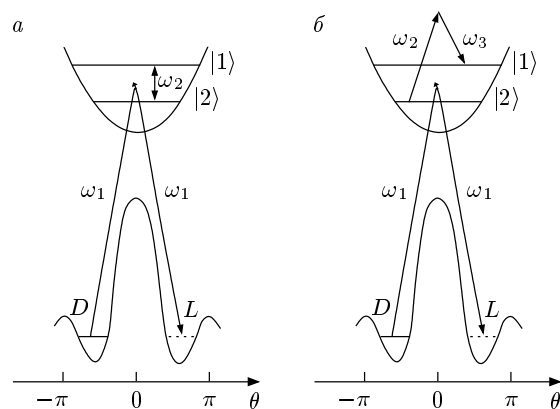


Рис. 1. а) Схема лазерной дистилляции рацемической смеси стабильных энантиомеров с использованием двух лазерных импульсов с частотами ω_1 и ω_2 [5]. б) Схема лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси с использованием трех лазерных импульсов с частотами ω_1 , ω_2 , ω_3 и некопланарными векторами поляризации. Переменная θ описывает реакционную координату, ответственную за хиральное состояние молекулы в основном электронном состоянии

цифических для изотропных сред, показано, что для хиральных молекул, описываемых данной моделью, сценарий лазерной дистилляции энантиомеров из рацемической смеси может быть реализован с помощью двух субпикосекундных импульсов (рис. 1а). Лазерный субпикосекундный импульс \mathcal{E}_2 с частотой ω_2 используется для приготовления когерентной суперпозиции состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. При таком условии возможен асимметричный перенос населенностей L - и D -состояний через состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$ с помощью лазерного оптического субпикосекундного импульса \mathcal{E}_1 с частотой ω_1 . Поскольку векторы поляризации импульсного лазерного поля в данной схеме всегда некопланарны, ожидаемый эффект преобразования рацемической смеси в случае изотропной среды согласно разд. 2 полностью пропадает.

Рассмотрим обобщение схемы лазерной дистилляции энантиомеров, предложенной в [5], для изотропной рацемической смеси хиральных молекул с использованием той же самой модели свободной динамики (рис. 1б). Когерентная суперпозиция состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ индуцируется бигармонической накачкой, амплитуды составляющих которой, $\mathcal{E}_2(t)$, $\mathcal{E}_3(t)$, линейно поляризованы. При этом накачка возбужденного электронного уровня с помощью линейно поляризованного импульса $\mathcal{E}_1(t)$ приводит к нарушению симметрии переноса L - и D -состояний че-

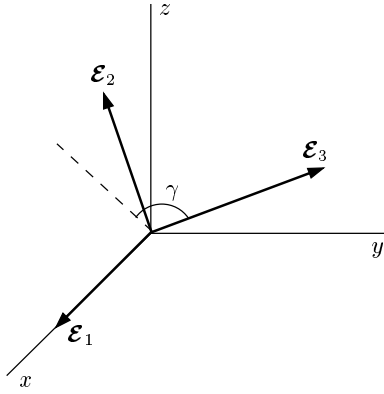


Рис. 2. Поляризационная конфигурация многокомпонентного лазерного поля: γ — угол между компонентой поля \mathcal{E}_3 с частотой ω_3 и его проекцией на плоскость, образованную компонентами \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 с соответствующими частотами ω_1, ω_2

рез верхние уровни $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Векторы поляризации импульсов выбираются таким образом, чтобы поляризационная конфигурация многокомпонентного лазерного поля

$$\mathbf{E}(t) = \{\mathcal{E}_1(t), \mathcal{E}_2(t), \mathcal{E}_3(t)\}$$

была некомпланарной (см. рис. 2).

При построении гамильтониана взаимодействия \hat{H}_I в приближении вращающихся волн для четырехуровневой системы, представленной на рис. 1б, учитывается тот факт, что переход между электронно-колебательными состояниями включает также и динамику ядерной подсистемы, т.е. не является переходом Франка-Кондона. Обозначая кет-векторами $|L\rangle, |D\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ состояния ядерной конфигурации молекулы, которые в координатном представлении зависят только от реакционной координаты θ , а $|g\rangle$ и $|e\rangle$ — состояния электронной подсистемы, определим соответствующие частоты Раби и соотношения между ними при фиксированных углах Эйлера. Для частот Раби электронно-колебательных переходов получаем:

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \frac{1}{\hbar} \langle 1 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | L \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle 1 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | D \rangle, \\ \frac{1}{\hbar} \langle 1 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | D \rangle &\sim \frac{1}{\hbar} \langle 2 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | D \rangle, \\ \frac{1}{\hbar} \langle 2 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | D \rangle &= -\frac{1}{\hbar} \langle 2 | \langle e | (\mathcal{E}_1 \cdot \hat{\mu}) | g \rangle | L \rangle. \end{aligned}$$

Частота Раби Ω_2 для бигармонической накачки перехода между колебательными состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ имеет вид [11]

$$\Omega_2 \propto \frac{1}{\hbar^2} \sum_p \frac{(\mathcal{E}_2 \cdot \langle 1 | \hat{\mathbf{d}} | p \rangle) (\langle p | \hat{\mathbf{d}} | 2 \rangle \cdot \mathcal{E}_3)}{\omega_2 - \omega_{1p}},$$

где $|p\rangle$ — промежуточные колебательные состояния верхнего электронного терма.

В выражениях для частот Раби зависимость от углов Эйлера проявляется через матричные элементы соответствующих дипольных операторов. При этом важно отметить, что при усреднении по изотропно распределенным углам Эйлера ожидаемый эффект дистилляции рацемической смеси полностью исчезает для любой поляризационной конфигурации лазерного поля, если геометрическая конфигурация матричных элементов дипольных моментов перехода $\langle g, L | \hat{\mu} | 1, e \rangle, \langle 1 | \hat{\mathbf{d}} | p \rangle, \langle p | \hat{\mathbf{d}} | 2 \rangle$ компланарна. Схема доказательства этого утверждения та же, что и при доказательстве необходимости использования некомпланарной конфигурации лазерного поля в сценариях лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси (см. разд. 2). Отличие заключается лишь в том, что в данном случае все операции отражения и поворотов применяются непосредственно к дипольным моментам молекулы. Таким образом, рассматриваемая схема дистилляции рацемической смеси пригодна только для молекул с некомпланарной геометрической конфигурацией дипольных моментов активных переходов.

Модифицированный гамильтониан свободной динамики молекулы \hat{H}_0 в приближении вращающихся волн и гамильтониан взаимодействия \hat{H}_I в терминах векторов состояний $|L\rangle, |D\rangle, |1\rangle, |2\rangle$ имеют вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hbar\omega_1 (|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|), \\ \hat{H}_I &= \hbar\Omega_1 \sum_{k=1}^2 [|k\rangle\langle L| + |L\rangle\langle k| + \\ &+ (-1)^{k-1} (|k\rangle\langle D| + |D\rangle\langle k|)] \cos \omega_1 t + \\ &+ \hbar\Omega_2 \sum_{k \neq l} |k\rangle\langle l| \cos \omega_{12} t + \\ &+ \hbar(\Delta_1 |1\rangle\langle 1| - \Delta_2 |2\rangle\langle 2|), \end{aligned} \quad (4)$$

где ω_1 — частота лазерного импульса \mathcal{E}_1 , ω_{12} — частота перехода между колебательными уровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ верхнего электронного терма, точно совпадающая с рамановской частотой бигармонической накачки. В приближении вращающихся волн гамильтониан $\hat{H}_I(t)$ в представлении взаимодействия $\hat{H}_I = \hat{U}_0^{-1} \hat{H}_I \hat{U}_0$ усредняется по времени и при данном выборе невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 не зависит от времени. В результате из второго соот-

ношения в (4) в матричном представлении в базисе состояний $|L\rangle$, $|D\rangle$, $|1\rangle$, $|2\rangle$ получаем

$$\hat{H}_I = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Omega_1 & -\Omega_1 \\ 0 & 0 & \Omega_1 & \Omega_1 \\ \Omega_1 & \Omega_1 & 2\Delta_1 & \Omega_2 \\ -\Omega_1 & \Omega_1 & \Omega_2 & -2\Delta_2 \end{pmatrix},$$

где Δ_1 , Δ_2 — отстройки от резонансов соответственно на переходах $|L\rangle|g\rangle \rightarrow |1\rangle|e\rangle$ и $|L\rangle|g\rangle \rightarrow |2\rangle|e\rangle$. Для дальнейшего анализа представим супероператор перехода (2) в виде аналитической функции гамильтониана \hat{H}_I , ограничившись рассмотрением прямоугольных лазерных импульсов с длительностью τ_p , для которых параметры гамильтониана взаимодействия не зависят от времени, и пренебрегая релаксационными процессами, т. е. предполагая в рассматриваемой схеме возбуждения длительности импульсов значительно меньшими по сравнению с характерными временами релаксации:

$$S_I(\mathbf{O}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_I, \odot] \tau_p\right). \quad (5)$$

При выполнении окончательных расчетов используются следующие соотношения: $\Omega_2 \ll \omega_{12}$, Δ_1 и $\Omega_1 \sim \omega_{12}$. Первое соотношение определяет максимально допустимые интенсивности полей \mathcal{E}_2 , \mathcal{E}_3 при использовании резонансного приближения, а второе обеспечивает возможность когерентного управления хиральностью, определяемую полем \mathcal{E}_1 .

Представим гамильтониан \hat{H}_I в виде суммы гамильтониана \hat{H}_1 , определяющего однофотонный перенос населенностей L - и D -состояний через состояния $|1\rangle$, $|2\rangle$, и гамильтониана \hat{H}_2 , определяющего наведение когерентной суперпозиции состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Поскольку в рассматриваемой модели фотоиндуцированной динамики нарушение рацемичности смеси связано с одновременным действием всех трех импульсов, в разложении (5) оставим члены, содержащие одновременно \hat{H}_1 и \hat{H}_2 . Более того, учитывая, что $\hat{H}_1 \gg \hat{H}_2$, в первом приближении в разложении (5) оставим только члены, линейно зависящие от \hat{H}_2 . Соответствующее аналитическое выражение для эффективного супероператора перехода имеет вид

$$S_I(\mathbf{O}) \approx \exp\left\{-i\frac{\tau_p}{\hbar}[\hat{H}_1, \odot]\right\} - 2i\frac{\sin\left\{\frac{\tau_p}{\hbar}[\hat{H}_1, \odot]\right\}}{[\hat{H}_1, \odot]}[\hat{H}_2, \odot], \quad (6)$$

где

$$\hat{H}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & \Omega_1 & -\Omega_1 \\ 0 & 0 & \Omega_1 & \Omega_1 \\ \Omega_1 & \Omega_1 & 2\Delta_1 & 0 \\ -\Omega_1 & \Omega_1 & 0 & -2\Delta_2 \end{pmatrix},$$

$$\hat{H}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Omega_2 \\ 0 & 0 & \Omega_2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для выявления роли некомпланарности поля рассмотрим разложение выражения (6) по степеням гамильтониана \hat{H}_1 . При этом отбросим такие члены разложения, которые содержат либо только гамильтониан \hat{H}_1 , либо только \hat{H}_2 , так как они не описывают комбинационные переходы под действием всех используемых импульсов (см. рис. 1б) и, следовательно, не оказывают никакого влияния на процесс лазерной дистилляции рацемической смеси. С учетом этого обстоятельства искомое разложение имеет вид

$$S_I(\mathbf{O}) \rightarrow \sum_{n=2}^{\infty} \left(-\frac{i\tau_p}{\hbar}\right)^n \left([\hat{H}_2, [\hat{H}_1 \dots [\hat{H}_1, \odot]]] + \dots + [\hat{H}_1, [\hat{H}_1 \dots [\hat{H}_2, \odot]]]\right). \quad (7)$$

Подставляя (7) в выражение (1) для степени хиральности χ , окончательно получаем

$$\chi \sim \sum_{n=2}^{\infty} \tau_p^n \sum_{i=0}^n b_{in} \Delta_1^i \langle \Omega_1^{n-1-i} \Omega_2 \rangle_{\mathbf{O}}, \quad (8)$$

где τ_p — длительность импульсов, b_{in} — безразмерные коэффициенты, не зависящие от параметров лазерного поля и молекулы.

Важно отметить, что из (8) следует, что степень хиральности линейно зависит от параметров бигармонической накачки перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ и, следовательно, равна нулю в отсутствие когерентной суперпозиции состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$, т. е. при $\hat{H}_2 \rightarrow 0$. Из (8) нетрудно выявить важную зависимость степени хиральности от параметра, характеризующего некомпланарность поляризационной конфигурации многокомпонентного лазерного поля

$$\mathbf{E} = \{\mathcal{E}_1(t), \mathcal{E}_2(t), \mathcal{E}_3(t)\}.$$

При этом конкретный вид коэффициентов b_{in} не имеет принципиального значения, хотя и может быть получен аналитически с помощью методов компьютерной алгебры. Интересующим нас параметром

является, например, угол γ между плоскостью, образованной векторами $\mathbf{E}_1(t)$, $\mathbf{E}_2(t)$, и вектором $\mathbf{E}_3(t)$ (рис. 2). Из приведенного в разд. 2 анализа когерентного лазерного синтеза нерацемической смеси при изотропном распределении молекул по углам Эйлера следует, что степень хиральности меняет знак при зеркальном отражении поляризационной конфигурации лазерного поля относительно произвольной плоскости. Для рассматриваемой схемы преобразования рацемической смеси это означает, что при операции зеркального отражения поляризационной конфигурации лазерного поля $\gamma \rightarrow -\gamma$ также получается, что $\chi \rightarrow -\chi$, т. е. из общих соображений следует, что степень хиральности χ является нечетной функцией γ . Для выявления точной зависимости степени хиральности от угла γ рассмотрим выражение $\langle \Omega_1^k \Omega_2 \rangle_{\mathbf{O}}$ для произвольных k . Пусть для определенности вектор $\mathbf{E}_1(t)$ направлен вдоль оси x лабораторной системы координат. Тогда для нечетных $k \geq 1$ (в случае четных k соответствующие члены обращаются в нуль) после усреднения по углам Эйлера выражений, содержащих степени тригонометрических функций, получим, что

$$\langle \Omega_1^k \Omega_2 \rangle_{\mathbf{O}} \propto \epsilon_{x\alpha\beta} e_{2\alpha} e_{3\beta}, \quad (9)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$; $\epsilon_{x\alpha\beta}$ — антисимметричный тензор Леви-Чевитта, $\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ — единичные векторы поляризации компонент бигармонической накачки.

Из (8) с учетом (9) получаем, что степень хиральности пропорциональна смешанному произведению единичных векторов поляризации составного поля, и, следовательно, $\chi \sim \sin \gamma$. Зависимость же степени хиральности от остальных параметров (отстройки частоты Δ_1 и длительности лазерных импульсов τ_p) для рассматриваемой модели фотоиндуцированной динамики может быть проанализирована лишь численно. На рисунке 3 приведена зависимость $\chi(\Delta_1, \tau_p)$ для случая взаимно ортогональных векторов поляризации $\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \mathbf{E}_3$, полученная в результате численных расчетов.

4. КРИТЕРИЙ УПРАВЛЯЕМОСТИ ХИРАЛЬНЫМ СОСТОЯНИЕМ ИЗОТРОПНОЙ СРЕДЫ

Для более полного понимания качественного содержания полученных результатов целесообразно отвлечься от конкретной схемы лазерного возбуждения и деталей молекулярной структуры, сохранив лишь самое общее содержание рассматриваемого эксперимента. На таком уровне общности рас-

сматриваемая система представляет собой информационный канал [12], на входе которого имеется управляющее лазерное поле, а выходом является хиральное состояние молекулы после лазерного воздействия, усредненное по начальной матрице плотности и ориентационным углам и редуцированное по собственным состояниям $|L\rangle, |D\rangle$ хиральной переменной $\hat{\chi}$. Последняя после данной редукции имеет чисто классический характер с соответствующими состояниям $|L\rangle, |D\rangle$ численными значениями ± 1 . Помимо представляющих интерес состояний $|L\rangle, |D\rangle$, описывающих только основное электронное состояние, для полноты набора возможных состояний необходимо ввести и не представляющие интереса состояния в виде суммирующего их третьего состояния $|e\rangle$. В данном случае $|e\rangle$ соответствует возбужденным электронным состояниям, рассмотрение которых обеспечивает сохранение полной вероятности в процессе лазерного возбуждения. Результат расчета конкретного процесса фотовозбуждения в самом общем виде описывается условным («переходным») распределением вероятностей канала

$$\mathcal{P}(\hat{\chi}|\mathbf{E}) = \{p(L|\mathbf{E}), p(D|\mathbf{E}), p(e|\mathbf{E})\}, \quad (10)$$

где $\mathbf{E} = \{\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \dots\}$ — набор полей, представленных в гамильтониане взаимодействия, а e обозначает возбужденные электронные состояния. Вероятности (10) фактически присутствуют в выражении (1), описывающем усреднение оператора хиральности. В предположении диагональности начальной матрицы плотности

$$\hat{\rho} = \rho_L |L\rangle \langle L| + \rho_D |D\rangle \langle D|$$

они следующим образом выражаются через матричные элементы эволюционного супероператора:

$$\begin{aligned} p(L|\mathbf{E}) &= S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D, \\ p(D|\mathbf{E}) &= S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L, \\ p(e|\mathbf{E}) &= 1 - p(L|\mathbf{E}) - p(D|\mathbf{E}), \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$S_{\alpha\beta} = \text{Tr} |\alpha\rangle \langle \alpha| (S_I |\beta\rangle \langle \beta|) = \langle \alpha| (S_I |\beta\rangle \langle \beta|) |\alpha\rangle$$

при $\alpha, \beta = L, D$. Матричные элементы $S_{\alpha\beta}$ описывают условные вероятности хиральных состояний на входе при фиксированных начальных хиральных состояниях молекулы, по которым для рассматриваемого канала с лазерным полем как его входом выполняется усреднение.

Для канала, представленного распределением (10), информация о лазерном поле содержится

не только в степени хиральности основного электронного состояния, но и в полной вероятности получения молекулы в этом состоянии, поскольку в результате действия лазерного излучения некоторая доля молекул переходит в возбужденное электронное состояние. Очевидно, представляет интерес сузить выходную информацию только до относитель-

ного распределения молекул в основном состоянии. При описании состояния молекулы сразу после окончания действия лазерных импульсов это можно сделать, ограничившись рассмотрением относительного распределения вероятностей только для основного состояния, которое задается условными вероятностями

$$\begin{aligned} p(L|\mathbf{E}) &= \frac{S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D}{S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L}, \\ p(D|\mathbf{E}) &= \frac{S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L}{S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L}. \end{aligned} \quad (12)$$

Другая представляющая интерес ситуация связана с рассмотрением распределения в основном электронном состоянии, возникающего после свободной релаксации возбужденного электронного состояния. В предположении ахиральности возбужденного состояния и процесса его релаксации после установления равновесия к каждому из хиральных состояний добавляются одинаковые вероятности равные $(1/2)p(e|\mathbf{E})$, с учетом которых получаем следующее равновесное распределение:

$$\begin{aligned} p(L|\mathbf{E}) &= \frac{1}{2} + \frac{S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D}{2} - \frac{S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L}{2}, \\ p(D|\mathbf{E}) &= \frac{1}{2} - \frac{S_{LL}(\mathbf{E})\rho_L + S_{LD}(\mathbf{E})\rho_D}{2} + \frac{S_{DD}(\mathbf{E})\rho_D + S_{DL}(\mathbf{E})\rho_L}{2}. \end{aligned} \quad (13)$$

В соотношениях (12), (13) поле \mathbf{E} описывается некоторым распределением вероятностей $\mathcal{P}(d\mathbf{E})$ в пространстве рассматриваемых переменных лазерного поля. В применении к серии экспериментов с набором различных параметров поля оно соответствует относительным частотам появления различных значений \mathbf{E} . Ему отвечает характер и количество информации, заложенной в лазерном поле. В соответствии с условиями эксперимента можно исследовать частные случаи этого распределения, ограничившись, например, фиксированными амплитудами векторов поля и рассматривая распределение по их ориентациям. С учетом выясненной в разд. 2 роли хиральности лазерного поля особый интерес представляет самый простой вариант входной информации, связанной с распределением рассматриваемых полей всего на двух конфигурациях, полученных в результате операции отражения. В этом случае в распределениях (12), (13) фактически лазерное поле представлено всего лишь двузначным параметром $\alpha = 1, 2$: $\mathbf{E} \rightarrow \alpha$, что минимально необходимо для отображения хиральности поляризационной конфигурации. Соответственно, условные распределения вероятностей представляются 2×2 -матрицами с матричными элементами $p(\beta|\alpha)$, где β описывает хиральное состояние молекулы, а α — аналогичную хиральную переменную лазерного поля.

Рассмотрим случай рацемической начальной смеси, $\rho_L = \rho_D = 1/2$. В этом случае соотношения (12), (13) выражаются только через матричные элементы переходного супероператора, причем только через их комбинации $S_L = S_{LL} + S_{LD}$, $S_D = S_{DD} + S_{DL}$, которые переходят друг в друга при замене $L \rightleftharpoons D$, реализуя представление супероператора инверсии \mathcal{R} . Если супероператор преобразования S_I инвариантен относительно этого преобразования, то выражения (12), (13) дают значения $1/2$ для всех условных вероятностей, т. е. распределение результирующих хиральных переменных не зависит от хиральности входной конфигурации. Совершенно очевидно, что и соответствующее количество информации о хиральности поля, содержащееся на выходе, при любом распределении остальных переменных поля обращается в нуль. Таким образом, критерием управляемости хиральным состоянием является наличие в рассматриваемом канале информации о хиральной переменной конфигурации лазерного поля. Это возможно лишь в том случае, если само лазерное поле содержит эту информацию. В соответствии с разд. 2 условием этого является хиральность поляризационной конфигурации лазерного поля, реализуемая в случае электродипольного взаимодействия как ее некопланарность. Данный вывод, однако,

в общем виде не распространяется на канал (11), в котором, помимо собственно хиральности основного электронного состояния, после лазерного возбуждения учитывается и степень его опустошения.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанный в разд. 3 анализ общих соотношений и основанные на нем количественные расчеты степени хиральности можно суммировать в виде следующих качественных результатов, характеризующих предложенный сценарий лазерной дистилляции энантиомеров в изотропной рацемической смеси хиральных молекул.

Во-первых, согласно (8) степень хиральности χ при использовании трех лазерных полей пропорциональна синусу угла γ , $\chi \sim \sin \gamma$, и при $\gamma = 0$ преобразование рацемической смеси при изотропном распределении хиральных молекул по вращательным степеням свободы невозможно (см. разд. 2). Очевидно, что максимальная величина степени хиральности достигается в том случае, когда векторы поляризации импульсов взаимно ортогональны ($\gamma = \pi/2$).

Во-вторых, оптимальная длительность τ_p линейно-поляризованных импульсов определяется частотой Раби Ω_1 импульса электронно-колебательного возбуждения, причем для справедливости выполненного анализа требуется ограничение $\tau_p \lesssim 2\pi/\Omega_1$. В противном случае приближенное разложение (5) супероператора перехода неприменимо и реализуется сложный многочастотный характер зависимости χ от параметров Δ_1 , τ_p , так что когерентный синтез энантиомеров в рацемической смеси затруднен. При $\tau_p \lesssim 2\pi/\Omega_1$ из (8) следует, что степень хиральности $\chi \sim \Omega_2/\Omega_1$ и, следовательно, не превышает 10%.

В-третьих, на основе анализа зависимости степени хиральности от отстройки Δ_1 и длительности лазерных импульсов τ_p (рис. 3) видно, что максимальное значение степени хиральности $\chi_{max} \sim 8\%$ достигается при $\Delta_1 \sim -150 \text{ см}^{-1}$ и $\tau_p \sim 250 \text{ фс}$. Для интенсивностей возбуждающих импульсов, соответствующих используемым в расчетах частотам Раби при оценках дипольных моментов $\mu_{1,D}, d \sim ea_B$ (a_B — радиус Бора), расчеты дают следующие значения. Для импульса электронно-колебательного возбуждения получаем $I_1 \sim 10^9 \text{ Вт/см}^2$, а для импульсов бигармонической накачки $I_2, I_3 \sim 10^{12} \text{ Вт/см}^2$, если их частоты лежат в оптическом диапазоне, и $I_2, I_3 \sim 10^9 \text{ Вт/см}^2$, если их частоты лежат в инфракрасном диапазоне.

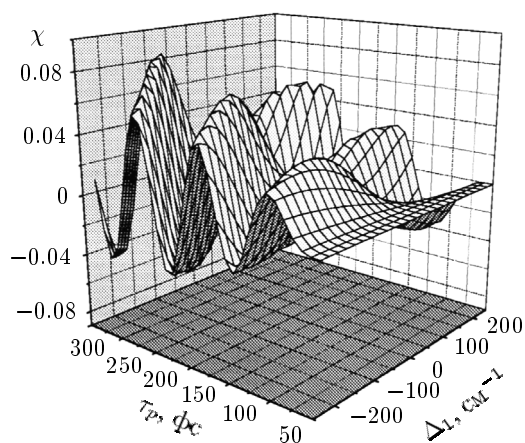


Рис. 3. Зависимость степени хиральности χ от частотной расстройки Δ_1 лазерного поля \mathcal{E}_1 и длительности импульса τ_p для случая взаимно ортогональных векторов поляризации лазерных импульсов $\mathcal{E}_1(t)$, $\mathcal{E}_2(t)$, $\mathcal{E}_3(t)$. При вычислениях использованы следующие параметры: $\Omega_1 = \omega_{12} = 100 \text{ см}^{-1}$, $\Omega_2 = 10 \text{ см}^{-1}$

6. ВЫВОДЫ

Выполненный в статье анализ показывает, что в случае изотропного распределения хиральных молекул по вращательным степеням свободы когерентное управление хиральностью возможно только в том случае, когда сама структура многокомпонентного лазерного поля является хиральной, как это имеет место для фактически нелокального магнито-дипольного [2] или квадрупольного взаимодействия молекулы с циркулярно поляризованным полем. В электродипольном приближении, т. е. при локальном взаимодействии, молекула не различает циркулярную и линейную поляризацию и хиральный характер поля проявляется лишь при некопланарной поляризационной конфигурации (разд. 2). Данный результат соответствует наличию ненулевой информации, содержащейся в хиральном состоянии молекулы после лазерного возбуждения, о хиральном состоянии поляризационной конфигурации поля (разд. 4) и, соответственно, наличию такой информации в самой структуре лазерного поля. Количество информации, соответствующее рассматриваемой экспериментальной схеме, может быть использовано в качестве естественной безразмерной характеристики эффективности процесса лазерного синтеза молекул с заданной хиральностью. Для стабильных энантиомеров с массой $M \lesssim 10^3 m_H$ предложена и рассчитана схема лазерной дистилляции энантиомеров из рацемической смеси, применимая,

в отличие от схемы [5], и при изотропном распределении хиральных молекул по углам Эйлера (разд. 3, 5). Эффективность схемы зависит от конфигурации поляризаций лазерного поля (разд. 5) и интенсивностей импульсов. Показано, что максимальная эффективность достигается с помощью лазерных импульсов умеренной интенсивности.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kucirka and A. Shekhtman, *Phys. Lett. A* **221**, 273 (1996).
2. J. Shao and P. Hangi, *J. Chem. Phys.* **107**, 23 (1997).
3. R. Marquardt and M. Quack, *Z. Phys. D* **36**, 229 (1996).
4. A. Salam and W. Meath, *J. Phys.* **106**, 7865 (1997).
5. M. Shapiro, E. Frishman, and P. Brumer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1669 (2000).
6. A. Harris, R. Kamien, and T. Lubensky, LANL, E-print archives, cond-mat/9901174 (1999).
7. M. Osipov, B. Pickup, and D. Dunmur, *Mol. Phys.* **84**, 1193 (1995).
8. Б. А. Гришанин, *Квантовые случайные процессы*, <http://comsim1.ilc.msu.ru/people/grishanin/index.html> (2000).
9. Б. А. Гришанин, В. Н. Задков, *ЖЭТФ* **89**, 669 (1999).
10. В. А. Гришанин, В. Н. Задков, and С. С. Бычков, in: *Technical Digest of XIX European CARS, Workshop, Moscow* (2000).
11. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
12. Р. Галлагер, *Теория информации и надежная связь*, Сов. Радио, Москва (1974).