

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
физический факультет
кафедра общей физики и волновых процессов

**Асимметричный лазерный синтез энантиомеров из
рацемической смеси хаотически ориентированных
молекул**

Дипломная работа
студента 625 группы
Жданова Д. В.

Допущен к защите
“21” декабря 2004г.
зав. кафедрой ОФиВП

проф. Макаров В. А.

Научный руководитель

к. ф.-м. н. , доцент
Б. А. Гришанин

Москва 2004 г.

Содержание

1	Введение	4
2	Лазерный асимметричный синтез в небольших хиральных молекулах: достижения и проблемы	5
2.1	Модель хиральной молекулы.	5
2.2	Особенности простых хиральных молекул	6
2.3	Сценарии асимметричного синтеза, предусматривающие преориентацию молекул	7
2.4	Сценарии асимметричного синтеза в хаотически ориентированных молекулах	11
3	Постановка задачи	16
4	Анализ принципов управления хиральностью в неориентированных молекулах	16
4.1	Свойства стационарных состояний хиральных молекул	16
4.2	Общие требования к схемам лазерного асимметричного синтеза в изотропных средах	20
5	Асимметричный синтез в рацемической смеси молекул H_2O_2	25
5.1	Особенности молекулы H_2O_2	26
5.2	Сценарии индуцирования хиральности	30
5.2.1	Простейшая схема индуцирования хиральности. Упрощённое рассмотрение.	31
5.2.2	Простейшая схема индуцирования хиральности. Более детальный анализ.	35
5.2.3	Сценарии асимметричного синтеза в макрообъёме	40
6	Основные результаты работы	47
7	Выводы	48
8	Список литературы	49

Аннотация

Показана возможность асимметричного лазерного синтеза энантиомеров в рацемической смеси неориентированных хиральных молекул с малым расщеплением дублетных хиральных подуровней под воздействием нескольких коротких лазерных импульсов. На основе исследования свойств симметрии собственных состояний хиральных молекул и дипольных переходов между ними выявлены общие требования к количеству, поляризационной конфигурации и фазам возбуждающих импульсов и структуре возбуждаемых последовательностей дипольных переходов. Рассмотрены физические механизмы управления хиральными состояниями молекул перекиси водорода (H_2O_2) лазерными пикосекундными ИК-импульсами. Предложены новые схемы лазерного асимметричного синтеза энантиомеров молекул H_2O_2 из рацемической смеси без их предварительной ориентации, пригодные для реализации в макроскопических объёмах с размерами, превышающими длины волн лазерного излучения. Проанализирована возможность реализации этих схем как в экспериментах с вымороженными вращательными степенями свободы молекул, так и в насыщенных парах при нормальных начальных условиях.

1 Введение

Одним из интересных проявлений асимметрии в природе, известным уже более 150-ти лет, но с которым до сих пор связано множество неразрешённых вопросов, является феномен *молекулярной хиральности*. Этот феномен заключается в существовании пар конфигурационно различных молекул, являющихся по своей структуре зеркальным отображением друг друга. Молекулы, образующие такую пару принято называть “*правым*” (*D*) и “*левым*” (*L*) *энантиомерами*. До сих пор до конца не выяснено, почему, несмотря на то что многие физические и химические свойства энантиомеров совпадают, в живой природе существуют только энантиомеры одного типа, хотя энергетически оба типа эквивалентны. От хиральности зависят оптическая активность, запах, токсичность и ряд других физических и химических свойств молекул. Поэтому изучение хиральности представляет как большой общетеоретический интерес, так и открывает широкие практические перспективы в биологии, фармацевтике, пищевой промышленности. Интересные возможности связаны с исследованием способов получения когерентной суперпозиции *L*- и *D*-состояний, что имело бы большое значение в развитии квантовых вычислений.

Предпочтение одного из энантиомеров другому является специфической особенностью всего живого. В неорганическом же мире обе конфигурации хиральных молекул обычно встречаются в равных количествах, образуя *рацемическую* смесь. В связи с этим возникает проблема получения хирально “чистых” веществ, содержащих только левые, либо только правые энантиомеры. На сегодняшний день для некоторых хиральных молекул разработаны эффективные химические методы разделения энантиомеров либо синтеза молекул заданной конфигурации из ахиральных реагентов. Несмотря на это, общих методов получения хирально чистых веществ не существует, и разработка таких методов является актуальной задачей физики и химии.

Одним из современных направлений поиска решения указанной проблемы является исследование возможности управления молекулярной хиральностью с помощью лазерного поля. Анализируются способы направленного изменения хирального состояния хирально чистых сред, т. е. преобразования *L*-энантиомеров в *D*-энантиомеры или наоборот (сценарии *стереомутации*), исследуется возможность решения с помощью

когерентного управления хиральностью задачи преобразования рацемической смеси в нерацемическую (сценарии *асимметричного лазерного синтеза*). Решению последней задачи для класса хиральных молекул, обладающих малым дублетным расщеплением хиральных подуровней, посвящена настоящая работа, в которой теоретически исследуются методы асимметричного лазерного синтеза энантиомеров, не требующие предварительной ориентации молекул. Рассмотрение проводится на примере молекулы перекиси водорода, для которой разработаны схемы управления хиральностью путём воздействия коротких лазерных импульсов ближнего и среднего ИК-диапазонов.

2 Лазерный асимметричный синтез в небольших хиральных молекулах: достижения и проблемы

2.1 Модель хиральной молекулы.

В данном разделе для описания молекулярной хиральности используется модель Хунда [1], поскольку эта модель является простейшей и используется во всех цитируемых работах. В ней предполагается, что хиральная молекула обладает симметрическим двухъямным потенциалом по некоторой обобщённой реакционной координате θ с максимумом при $\theta = 0$ (см. рис. 1). Собственные функции гамильтониана свободного внутримолекулярного движения могут быть разделены на дублеты, каждый i -й дублет образован симметрической и антисимметрической относительно $\theta = 0$ волновыми функциями $|S_i(\theta)\rangle$ и $|A_i(\theta)\rangle$ с соответствующими собственными значениями $E_S^{(i)}$ и $E_A^{(i)}$. Энергетическое расщепление $(E_A^{(i)} - E_S^{(i)})$ определяет время туннелирования между энантиомерами $\tau_{tun}^i = \pi/\omega_{AS}^i$, где

$$\omega_{AS}^i = \left| (E_A^{(i)} - E_S^{(i)})/\hbar \right|, \quad (2.1)$$

волновые функции которых имеют вид:

$$|L_i(\theta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_i(\theta)\rangle + |A_i(\theta)\rangle), \quad |D_i(\theta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S_i(\theta)\rangle - |A_i(\theta)\rangle) \quad (2.2)$$

Количественной характеристикой хиральности служит степень хиральности χ со значениями $-1 < \chi < 1$, оператор которой имеет вид

$$\hat{\chi} = \sum_i |L_i\rangle \langle L_i| - |D_i\rangle \langle D_i|, \quad (2.3)$$

показывающая относительный избыток “левого” энантиомера (L) над правым.

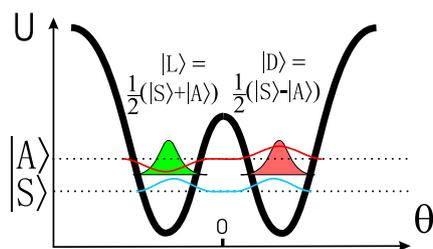


Рис. 1: Модель Хунда двухъямного потенциала U хиральной молекулы по некоторой реакционной координате θ .

2.2 Особенности простых хиральных молекул

Под простыми хиральными молекулами мы будем понимать молекулы, состоящие из небольшого количества атомов, так что их пространственные размеры существенно меньше длин волн ближнего ИК-диапазона.

В небольших хиральных молекулах, в которых изменение симметрии связано с перебором одного из атомов, соединённого одной ковалентной связью с остальными частями молекулы, из одного устойчивого положения в другое, реакционная координата θ может иметь простую физическую интерпретацию как характеризующая положение этого атома. Такая ситуация имеет место в молекулах D_2S_2 , H_2POSH (рис. 2) и H_2O_2 (рис. 8). В подобных хиральных молекулах $\omega_{tun} = 10^3 \div 10^{12} c^{-1}$, поэтому χ будет быстроосциллирующей величиной. Такую хиральность называют динамической (ДХ).

Проблема асимметричного синтеза всегда связана с поиском методов воздействия, несимметрических по отношению к правым и левым энантиомерам. Что касается методов лазерной физики, то давно известно, что такое воздействие может производить

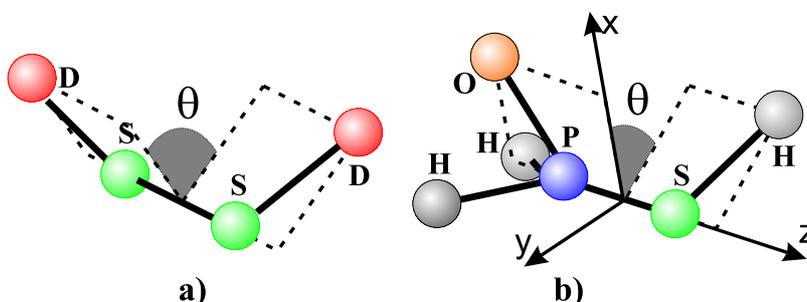


Рис. 2: Хиральные молекулы D_2S_2 (a) и H_2POSH (b). Торсионные углы между плоскостями OSP и HSP в молекуле H_2POSH и между плоскостями SSD_1 и SSD_2 могут быть отождествлены с реакционной хиральной координатой θ .

циркулярно поляризованная волна, если принимать во внимание как дипольную, так и квадрупольную часть взаимодействия с её электрической составляющей (нелокальность взаимодействия). При этом характер асимметрического воздействия зависит только от направления циркулярной поляризации и не зависит от пространственной ориентации молекул, что, например, проявляется в эффекте оптической активности. Однако эффективность использования этого квадрупольного эффекта как способа управления хиральностью простых молекул ничтожно мала: во-первых, из-за малой величины квадрупольного момента, а во-вторых, из-за нарушения когерентности квадрупольных переходов по причине суперпозиции с дипольными переходами, которые в сотни раз более интенсивны [2].

В работах [3, 4] показана принципиальная возможность асимметрического воздействия циркулярно поляризованного света при учёте влияния магнитной дипольной составляющей воздействия. Однако малость последней делает эффективность управления ничтожной. Так, в работе [3] исследовалось дипольное взаимодействие с нерезонансным полем. Оказалось, что это поле вызывает расщепление энергетических уровней торсионных состояний с разной хиральностью, что в соответствии со статистикой Больцмана вызывает разность населённостей. Однако это расщепление столь мало, что даже при напряжённостях порядка $2 \cdot 10^7 \frac{В}{м}$ максимальная относительная разность населённостей имеет порядок 10^{-6} . В сценарии же [4] помимо экстремальных интенсивностей полей требуется ещё и дополнительная предварительная ориентация молекул (преориентация).

В силу всего сказанного, для управления хиральностью в простых молекулах представляется наиболее эффективным использовать резонансные дипольные переходы между колебательными или электронными уровнями. Поэтому здесь мы рассмотрим сценарии такого управления более детально.

2.3 Сценарии асимметричного синтеза, предусматривающие преориентацию молекул

Концепция лазерного управления хиральностью наиболее наглядно выявляется при анализе работ [5, 6], где исследуется возможность контроля хирального состояния преори-

ентированной молекулы H₂POSH при помощи пикосекундных ИК-импульсов. В работах предполагалось, что фрагмент OPS зафиксирован в пространстве, а двугранный угол $\theta = \angle OPSH$ описывает внутреннее торсионное вращение атома водорода вокруг связи PS. В данной модели трансформация *L*-энантиомера H₂POSH в *D*-энантиомер описывается преобразованием отражения σ_y относительно плоскости *xz* (рис. 2b). Заметим, что *x*-компонента дипольного момента молекулы симметрична относительно этого преобразования: $\sigma_y^{-1} \hat{d}\sigma_y = \hat{d}_x$, а *y*-компонента меняет знак: $\sigma_y^{-1} \hat{d}_y \sigma_y = -\hat{d}_y$, а также учитывая, что $\sigma_y |S_i\rangle = |S_i\rangle$, $\sigma_y |A_i\rangle = -|A_i\rangle$, получаем правила отбора $\langle S_i | \hat{d}_x | S_j \rangle \neq 0$, $\langle S_i | \hat{d}_y | A_j \rangle \neq 0$, $\langle S_i | \hat{d}_y | S_j \rangle = 0$, $\langle A_i | \hat{d}_y | A_j \rangle = 0$, $\langle S_i | \hat{d}_x | A_j \rangle = 0$. В предлагаемых сценариях в лазерно индуцированную динамику резонансно вовлечены состояния основного (0) и первого возбужденного (1) торсионных дублетов. Энергетические расщепления $\omega_{AS}^{0,1}$ этих дублетов соответствуют $\tau_{tun}^0 \simeq 315$ пс, $\tau_{tun}^1 \simeq 20$ пс, т. е. являются достаточно малыми, чтобы ими можно было пренебречь при рассмотрении воздействия с пикосекундными лазерными импульсами, но их учёт становится существенным при рассмотрении свободной динамики на временах > 5 пс. Предположим, что в начальный момент молекула находится в ахиральном состоянии $|S_0\rangle$. Простейший сценарий индуцирования хиральности состоит в воздействии на молекулу двумя последовательными импульсами накачки и сброса, разделёнными интервалом τ_Δ с частотами, близкими к частоте перехода между дублетами 0 и 1 (см. рис. 3). Импульс накачки эллиптически поляризован в плоскости *xy* и в соответствии с правилами отбора переводит молекулу в состояние $1/\sqrt{2}(|S_1\rangle + \alpha |A_1\rangle)$ ($|\alpha| = 1$), а τ_Δ и фаза импульса сброса, линейно поляризованного вдоль оси *x*, выбираются так, чтобы он переводил молекулу в состояние $1/\sqrt{2}(|S_0\rangle + |A_0\rangle)$, соответствующее левому энантиомеру. Рассмотренная стратегия индуцирования нерацемичности может

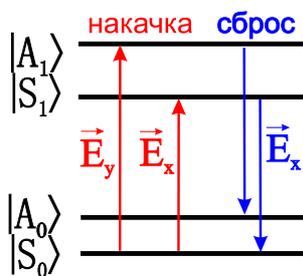


Рис. 3: Одна из возможных реализаций схемы двухимпульсного управления хиральностью в H₂POSH, предложенной в [5, 6].

быть приспособлена и для индуцирования хиральности в случае начального состояния, описываемого матрицей плотности $\rho_0=1/\sqrt{2}(|S_0\rangle\langle S_0|+|A_0\rangle\langle A_0|)$. Так, в [7] показана возможность получения почти 100% выхода заданного энантиомера H_2POSH путём воздействия на молекулу линейно поляризованного импульса специальной формы, рассчитанного с использованием методов локальной оптимизации [8, 9] (направление поляризации лежит в плоскости xy и составляет угол $\sim 60^\circ$ с осью x , длительность ~ 50 пс, амплитуда $\sim 10^6$ В/м). В этой же работе показано, что в случае, когда преориентированная вдоль оси z (см рис. 2b) молекула может свободно вращаться вокруг этой оси, то асимметричный синтез по-прежнему возможен при использовании циркулярно поляризованного импульса. Но в этом случае, даже если изначально молекула находилась в низшем вращательном состоянии, для индуцирования степени хиральности $\chi \sim 0.2$ требуются импульсы со значительно более сложной огибающей и на 2 порядка большей интенсивности. Таким образом, возможность вращения даже в одномерном случае вносит сильный деструктивный вклад в управление молекулярной хиральностью.

В ряде работ [10–14] на примере той же молекулы H_2POSH исследовались сценарии создания нерацемичности с использованием УФ-импульсов. Во всех этих исследованиях используется тот факт, что в возбуждённом электронном состоянии молекула становится ахиральной (потенциал Хунда по реакционной координате θ становится одноямным, см. рис. 4). Естественно, при этом состояния с разной симметрией в возбуждённом электронном состоянии ($|1\rangle$, $|2\rangle$), в отличие от близких к вырождению $|S\rangle$ и $|A\rangle$ состояний невозбуждённой молекулы, разделяются значительным энергетическим зазором ΔE_{12} , допускающим их раздельное возбуждение. В основе управления снова лежат правила отбора по симметрии для дипольных переходов между торсионными подуровнями основного и возбуждённого электронных состояний молекулы. Сценарии, разработанные в [10, 11], не имеют существенных отличий от сценариев возбуждения ИК-импульсами. В сценариях, предложенных в [12–14], асимметричный синтез предлагается осуществлять двумя резонансными соответствующим переходам импульсами (рис. 4б): поляризация первого импульса — импульса накачки — выбирается так, чтобы $\langle L_0 | \vec{E}_1 \hat{d} | 1 \rangle \neq 0$, $\langle D_0 | \vec{E}_1 \hat{d} | 1 \rangle = 0$, а второго импульса — импульса сброса — так, чтобы $\langle D_1 | \vec{E}_1 \hat{d} | 1 \rangle \neq 0$, $\langle L_1 | \vec{E}_1 \hat{d} | 1 \rangle = 0$. Результатом воздействия импульсов является переход молекулы из начального состояния $\rho_0=1/\sqrt{2}(|S_0\rangle\langle S_0|+|A_0\rangle\langle A_0|)$ в состояние

$\rho_f = 1/\sqrt{2}(|D_0\rangle \langle D_0| + |D_1\rangle \langle D_1|)$, соответствующее правому энантиомеру. Особенностью этого сценария является то, что, в отличие от всех предыдущих, в нём не требуется фазовое согласование между воздействующими импульсами.

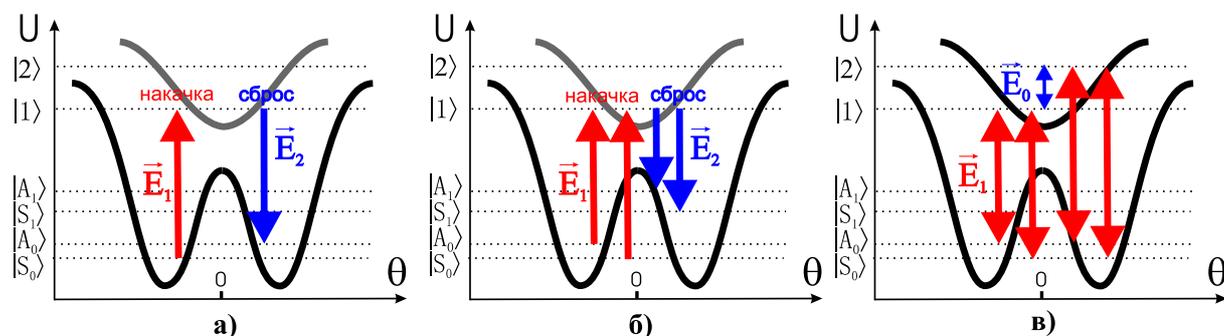


Рис. 4: Схемы управления хиральностью, предложенные в работах а) [11] (на рисунке показан только 2-й этап схемы, на котором, собственно, и происходит нарушение рацемичности, первый этап заключается в переводе молекулы в состояние $|S_0\rangle$), б) [12–14], в) [10].

Авторами [11,13] показано, что сценарии можно эффективно реализовать двумя способами: 1) с помощью нескольких π и $\pi/2$ -импульсов с различной поляризацией, 2) на основе методов вынужденного адиабатического прохождения (STIRAP) [15, 16]. В последнем случае используются длинные импульсы с адиабатически изменяющейся огибающей, причём импульс сброса предшествует импульсу накачки. При этом возбуждённые электронные уровни остаются незаполненными в течение всего процесса лазерного возбуждения. Показано, что последнее обстоятельство делает сценарии с использованием STIRAP более устойчивыми к изменению параметров импульсов, дефазировочному влиянию процессов релаксации. Характерные амплитуды возбуждающих импульсов в сценариях [10–14] составляют 10^7 В/м, а длительности $0.5 \div 10$ пс.

Все рассмотренные сценарии в случае жёстко преориентированных молекул могут давать близкий к 100%-му эффект получения заданного энантиомера. Однако, как мы видели, уже возможность одномерного свободного вращения молекулы катастрофично влияет на результат лазерного воздействия. Из дальнейшего изложения будет видно, что в случае хаотически ориентированных свободных молекул все рассмотренные выше сценарии становятся полностью неработоспособными. Надлежащей ориентации молекул можно достичь путём воздействия сильных ИК-импульсов. Однако существенная

преориентация молекул возможна лишь в сильнополярных молекулах при очень низких температурах при воздействии импульсов, представляющих собой волновые пакеты сложной структуры. К тому же, время нахождения в преориентированном состоянии тем меньше, чем точнее будет начальная преориентация молекулы, что существенно ограничивает возможность лазерного управления. Все эти трудности стимулируют поиски сценариев асимметричного синтеза, в которых не требуется предварительная ориентация молекул.

2.4 Сценарии асимметричного синтеза в хаотически ориентированных молекулах

Первый существенный шаг в исследовании возможности управления хиральностью молекул без их преориентации был сделан в [17], где был получен критерий возможности такого управления: асимметричный синтез в изотропной рацемической смеси возможен лишь при некопланарной поляризационной конфигурации полей и некопланарной конфигурации матричных элементов соответствующих дипольных переходов. Чтобы показать это, можно ввести оператор инверсии \hat{R} , преобразующий состояние исходного энантиомера в состояние его зеркального антипода. В подпространстве собственных функций $|L\rangle, |D\rangle$ основного электронного состояния он описывается соотношениями $\hat{R}|L\rangle = |D\rangle, \hat{R}|D\rangle = |L\rangle$. Изменение степени хиральности в результате лазерного воздействия определяется формулой.

$$\chi = \text{Tr} [\hat{\chi} U_0 \mathcal{S}_I \hat{\rho}_0 U_0^{-1}], \quad (2.4)$$

где $U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$ — оператор свободной эволюции с собственным гамильтонианом молекулы H_0 , ρ_0 — матрица плотности начального (ахирального) состояния, а супероператор \mathcal{S}_I , описывает фотоиндуцированную динамику:

$$\mathcal{S}_I(\vec{E}) = \text{T exp} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left([U_0^{-1}(-\vec{E}(t)\hat{d})U_0, \odot] + \mathcal{L}_r \right) d\tau \right\}, \quad (2.5)$$

Здесь T — оператор хронологического упорядочения; \vec{E} — воздействующее на молекулу лазерное электрическое поле, \hat{d} — оператор дипольного момента, \mathcal{L}_r — релаксационный лиувиллиан, учитывающий релаксационные процессы в молекуле. Поскольку

$\hat{R}^{-1}\hat{H}_0\hat{R}=\hat{H}_0$, $\hat{R}\mathcal{L}_r\hat{R}^{-1}=\mathcal{L}_r$, $\hat{R}(-\vec{E}(t)\hat{d})\hat{R}^{-1}=\vec{E}(t)\hat{d}$ и, с учётом изотропии начального состояния, $\hat{R}\rho_0\hat{R}^{-1}=\rho_0$, то справедливо тождество:

$$-\chi=\text{Tr}\left[\hat{R}^{-1}\hat{\chi}\hat{R}U_0\mathcal{S}_I(\vec{E})\hat{\rho}_0U_0^{-1}\right]=\text{Tr}\left[\hat{\chi}U_0\hat{R}\mathcal{S}_I(\vec{E})\hat{R}^{-1}\hat{\rho}_0U_0^{-1}\right]=\text{Tr}\left[\hat{\chi}U_0\mathcal{S}_I(-\vec{E})\hat{\rho}_0U_0^{-1}\right], \quad (2.6)$$

где $\mathcal{S}_I(-\vec{E})$ соответствует супероператору, полученному из (2.5) заменой $\hat{d}\rightarrow-\hat{d}$, которая эквивалентна замене $\vec{E}(t)\rightarrow-\vec{E}(t)$, т. е. инверсии поляризационной конфигурации многокомпонентного лазерного поля, либо инверсии конфигурации дипольных моментов переходов. Такая инверсия в случае компланарной поляризационной конфигурации или компланарной конфигурации матричных элементов дипольных переходов с учетом изотропии начального состояния эквивалентна повороту системы координат, который никак не должен отразиться на фотоиндуцированной динамике. Поэтому из (2.6) получаем $\chi=-\chi$, следовательно $\chi=0$, откуда и следует справедливость критерия. Теперь легко видеть, что все схемы, описанные в предыдущем разделе, непригодны для управления хиральностью в изотропных средах, поскольку в них использованы лазерные импульсы с компланарной поляризационной конфигурацией. Полученный результат также свидетельствует об определяющей роли фазовых корреляций между воздействующими импульсами, поскольку инверсия поляризационной конфигурации эквивалентна одновременному изменению на π фаз всех воздействующих импульсов.

С учетом сформулированного критерия авторами [17] предложена схема управления хиральностью молекул типа H_2POSH с ахиральным возбуждённым электронным состоянием при помощи трёх импульсов \vec{E}_1 , \vec{E}_2 и \vec{E}_3 с некопланарной поляризационной конфигурацией $\vec{E}_1\perp\vec{E}_2\perp\vec{E}_3$ (рис. 5), структурно похожая на предложенную в [10]: импульс \vec{E}_1 резонансен переходам $|S_0\rangle, |A_0\rangle\leftrightarrow|1\rangle, |2\rangle$, а импульсы \vec{E}_2 и \vec{E}_3 связывают возбуждённые электронные состояния $|1\rangle$ и $|2\rangle$ двухфотонным резонансным переходом. Было показано, что при оптимальных параметрах импульсов индуцированная степень хиральности может достигать величины $\chi\sim 0.1$.

Справедливость критерия управляемости была продемонстрирована в работах [18, 19] на примере несколько иной схемы нарушения рацемичности в молекулах того же типа (см. рис. 5б). В ней молекулярная хиральность индуцируется 3-мя некопланарными импульсами: импульсы \vec{E}_1 и \vec{E}_2 резонансно связывают уровни основного электронного

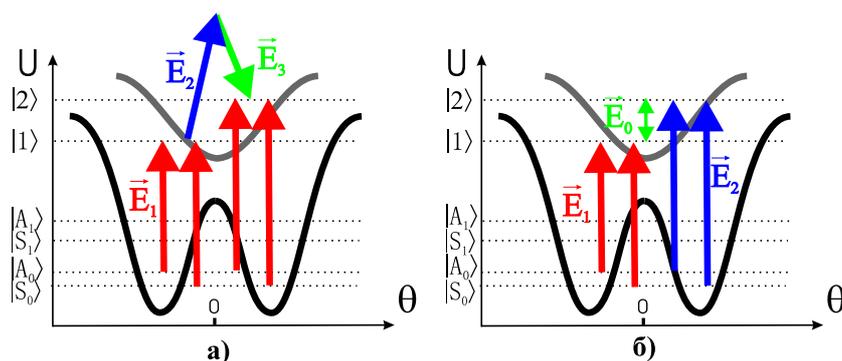


Рис. 5: Схемы индуцирования нерацемичности в неориентированных молекулах, предложенные в работах а) [17], б) [19].

состояния с подуровнями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ возбуждённого электронного состояния, а импульс \vec{E}_0 резонансно связывает $|1\rangle$ и $|2\rangle$. В работе [20] показано, что использование данной схемы будет эффективным при условии, что время лазерного воздействия $t_l \leq \max T_1, T_2$, где T_2 и T_1 — характерные времена упругой и неупругой релаксации.

Вышеописанные сценарии управления в изотропных средах предполагают наличие ахирального возбуждённого состояния, в котором значительно расщепление между симметрическим и антисимметрическим по реакционной координате состояниями. Это существенно ограничивает класс молекул, в которых эти сценарии могут быть реализованы. Поэтому большой интерес представляет разработка методов асимметричного синтеза, не требующих наличия состояний $|S_i\rangle$ и $|A_i\rangle$ со значительным дублетным расщеплением. Представляется возможной реализация такого сценария на основе метода циклического переноса населённостей (ЦПН) [21] (рис. 6а). Этот метод заключается в воздействии на молекулу, изначально находящуюся в состоянии $|1\rangle$, 3-мя импульсами \vec{E}_{12} , \vec{E}_{23} , \vec{E}_{13} , частоты которых выбираются близкими к резонансу с частотами переходов $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ и $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ с отстройками $-\Delta, -\Delta$ и Δ соответственно. Импульсы одновременно индуцируют 2 резонансных двухфотонных перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$ и $|1\rangle \rightarrow |3\rangle \rightarrow |2\rangle$ по принципу вынужденного адиабатического прохождения (т. е. \vec{E}_{23} предшествует импульсам \vec{E}_{13} и \vec{E}_{12}). Результат воздействия импульсов зависит от величины $\varphi = \varphi_{12} + \varphi_{23} - \varphi_{13}$, где φ_{ij} — начальные фазы импульсов \vec{E}_{ij} . При надлежащем выборе $\varphi = \varphi_0$ и $\Delta = \Delta_0$ можно достигнуть почти 100% перевода молекулы в состояние $|2\rangle$, а при выборе $\varphi = \varphi_0 + \pi$ — в состояние $|3\rangle$ (см. рис. 6б). В хиральных молекулах уровням 1, 2 и 3

соответствуют уровни L_1 , L_2 и L_3 в левом энантиомере и энергетически эквивалентные им D_1 , D_2 и D_3 в правом. В силу взаимно инверсной конфигурации дипольных моментов в правых и левых энантиомерах воздействие импульсов, характеризуемых $\varphi = \varphi_0$ на левый энантиомер аналогично воздействию импульсов, характеризуемых $\varphi = \varphi_0 + \pi$ на правый энантиомер. Поэтому при выполнении требований критерия управляемости хиральностью в изотропных средах возможен селективный перевод одного из энантиомеров в состояние X_2 , а другого — в X_3 , после чего нарушение рацемичности может быть достигнуто путём проведения одного из сценариев стереомутации, уже не требующего асимметричности воздействия. К сожалению, в отличие от стандартного STIRAP, данная схема чрезвычайно чувствительна к изменению параметров воздействия. Из графиков бб, в, построенных для случая оптимальным образом преориентированных молекул, видно, что даже незначительные вариации φ и амплитуд импульсов очень существенно сказываются на эффективности схемы. Поэтому приходится ожидать низкую эффективность использования данного сценария в изотропных смесях.

В своих последующих работах [22, 23] авторы разработали на базе ЦПН сценарий управления хиральностью молекулы D_2S_2 , который, по их мнению, пригоден для нарушения рацемичности в изотропных ансамблях молекул. На первом этапе предложенного сценария осуществляется собственно ЦПН с отстройками $\Delta = 0$, в результате чего левые энантиомеры переходят в состояние $1/\sqrt{2}(|L_1\rangle + |L_3\rangle)$, а правые — в состояние $1/\sqrt{2}(|D_1\rangle - |D_3\rangle)$. После этого молекулы подвергаются воздействию chirpированного специальным образом импульса, в результате чего левый энантиомер должен оказаться в состоянии $|L_1\rangle$, а правый — в состоянии $|D_3\rangle$. На втором этапе осуществляется сценарий лазерной стереомутации $|D_3\rangle \rightarrow |L_4\rangle$, и среда становится нерацемической с избытком левого энантиомера. Проведённая мною прямая проверка результатов, полученных авторами, однако, показала, что результат воздействия chirpированного импульса зависит от ориентации молекул, и в случае хаотически ориентированных молекул этот импульс на самом деле переводит энантиомеры в состояние, описываемое матрицей плотности $1/4(|D_3\rangle\langle D_3| + |D_1\rangle\langle D_1| + |L_3\rangle\langle L_3| + |L_1\rangle\langle L_1|)$, что означает ошибочность утверждения авторов о работоспособности сценария без преориентации молекул. Более простой способ обоснования неработоспособности будет указан на стр. 25.

Подводя итог всему сказанному об управлении хиральностью простых молекул по-

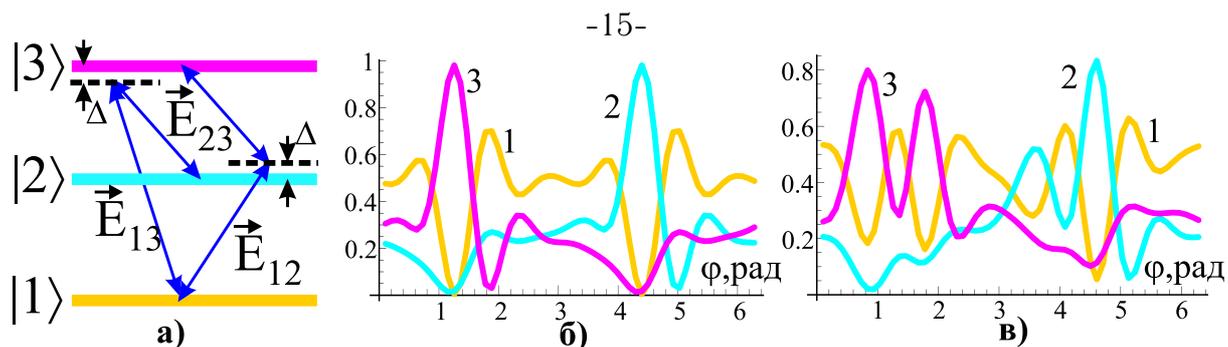


Рис. 6: а) Схема циклического переноса населённости. б), в) Графики зависимостей населённости уровней $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ после реализации схемы от φ при б) — оптимальных остальных параметрах; в) — значения амплитуды \vec{E}_{13} , равном $7/6$ от оптимального.

средством дипольного взаимодействия с лазерным полем, можно утверждать, что применительно к управлению хиральностью преориентированных молекул методы лазерной физики могут демонстрировать очень высокую эффективность, однако сложность преориентации является серьёзным препятствием для практической реализации сценариев такого управления. Последние исследования доказывают возможность обойти это препятствие, поскольку в них показана принципиальная возможность нарушения рацемичности без преориентации молекул. Предложены вполне работоспособные схемы для молекул с ахиральным возбуждённым электронным состоянием. Однако для более общего и с практической точки зрения наиболее интересного случая молекул, у которых дублетное расщепление симметрических и антисимметрических по реакционной координате подуровней как основных, так и возбуждённых состояний пренебрежимо мало, управление хиральностью изучено слабо, а эффективные схемы нарушения рацемичности не были предложены. Поскольку управление хиральностью в неориентированных молекулах всегда связано с когерентным воздействием нескольких импульсов, проблема индуцирования хиральности в содержащем большое число хиральных молекул объёме с характерными размерами больше длин волн лазерного излучения нуждается в специальном исследовании. К этой проблеме тесно примыкает вопрос о способах детектирования индуцированной нерацемичности.

3 Постановка задачи

Целью работы является разработка методов построения схем асимметричного синтеза энантиомеров посредством лазерно индуцированных дипольных переходов в рацемической смеси неориентированных простейших хиральных молекул с пренебрежимо малым дублетным расщеплением хиральных подуровней. В рамках данного исследования должны быть выявлены критерии, выполнение которых является необходимым условием реализации такого управления хиральностью. Результаты общего исследования должны быть подкреплены конкретными схемами лазерного управления хиральностью модельной молекулы перекиси водорода H_2O_2 . При этом должны быть проанализированы способы описания динамики взаимодействия молекулы с лазерным полем, исследованы вопросы индуцирования хиральности в макроскопическом объёме, содержащем большое число хиральных молекул, предложены методы детектирования хиральности с учётом особенностей рассматриваемого типа молекул, сделаны количественные оценки для предлагаемых схем. Ставится задачей разработка схемы, позволяющей управлять хиральностью молекул H_2O_2 в насыщенных парах при нормальных условиях, что сделало бы доступной её экспериментальную реализацию.

4 Анализ принципов управления хиральностью в неориентированных молекулах

4.1 Свойства стационарных состояний хиральных молекул

Проведение любого сценария асимметричного синтеза в неориентированных молекулах должно иметь следствием нарушение симметрии начального состояния молекул по отношению к инверсии. Чтобы понять, каким образом может быть достигнуто это нарушение, необходимо сначала проанализировать общие свойства симметрии, присущие собственным функциям невозмущённого гамильтониана \hat{H}_0 хиральной молекулы. Нам не будет интересовать поступательное движение молекулы как целого, поэтому будем предполагать, что оно сразу отделено путём выбора соответствующей системы координат. При этом из полного числа остальных N степеней свободы молекулы можно выделить $(N - 3)$ степеней свободы, соответствующих внутримолекулярной динамике, и 3,

отвечающих вращению молекулы как целого. Эти вращения можно описывать в базисе собственных функций симметричного волчка [25]:

$$|J, M, k\rangle = \frac{i^J e^{iM\alpha + ik\gamma} \sqrt{2J+1} \left(\cos^{k+M} \frac{\beta}{2}\right) \sqrt{\frac{(J-k)!(J+k)!}{(J-M)!(J+M)!}} P_{J-k}^{(k-M, k+M)}(\cos \beta) \left(\sin^{k-M} \frac{\beta}{2}\right)}{2\sqrt{2\pi}}, \quad (4.1)$$

где $P_n^{(a,b)}(\cos \beta)$ — полиномы Якоби, α , β и γ являются углами Эйлера, задающими положение подвижной системы координат $\{x', y', z'\}$ с началом в центре масс молекулы относительно неподвижной системы $\{x, y, z\}$ (см рис. 9в). Квантовые числа J , M и k характеризуют соответственно момент импульса молекулы, и его проекции на оси z и z' . Углы α , β и γ вводятся так, чтобы с их помощью полностью описывалось вращение молекулы как целого, т. е. чтобы собственные состояния молекулы $||J, M, \mathcal{N}\rangle\rangle$, характеризующиеся вращательными квантовыми числами J , M и набором внутренних квантовых чисел $\tilde{\mathcal{N}}$, будучи записанными в виде разложения:

$$||J, M, \tilde{\mathcal{N}}\rangle\rangle = \sum_k |\psi_{J,M,\tilde{\mathcal{N}},k}\rangle |J, M, k\rangle, \quad (4.2)$$

в котором $|\psi_{J,M,\tilde{\mathcal{N}},k}\rangle$ зависят только от внутримолекулярных обобщённых координат, удовлетворяли равенствам:

$$\hat{J}_m ||J, M, \tilde{\mathcal{N}}\rangle\rangle = \sum_k |\psi_{J,M,\tilde{\mathcal{N}},k}\rangle (\hat{J}_m |J, M, k\rangle), \quad (4.3)$$

где $m = x, y, z$, а \hat{J} — оператор момента импульса.

Для большинства асимметрических молекул (которые всегда имеют L - и D -изомеры) хорошим приближением для гамильтониана \hat{H}_0 при рассмотрении динамики низколежащих колебательно-вращательных состояний является выражение [24]:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{internal} + \hat{A}\hat{J}_{x'}^2 + \hat{B}\hat{J}_{y'}^2 + \hat{C}\hat{J}_{z'}^2, \quad (4.4)$$

в котором $\hat{H}_{internal}$, \hat{A} , \hat{B} и \hat{C} выражаются через обобщённые внутримолекулярные координаты и импульсы, но не зависят от α , β и γ , а оси подвижной системы $\{x', y', z'\}$ ориентированы вдоль направлений эффективных главных моментов инерции. При использовании приближения (4.4) каждое стационарное состояние $||J, M, \tilde{\mathcal{N}}\rangle\rangle$ суть собственная функция некоторого эффективного асимметричного волчка, поэтому оно обладает определённой симметрией по отношению к преобразованиям $U_{rot}^{x'}$, $U_{rot}^{y'}$, $U_{rot}^{z'}$ поворотов

на 180° вокруг направлений главных осей тензора инерции [25]. Эти преобразования можно представить в виде: $U_{rot}^{x'} = \hat{\sigma}_h^{y'} \hat{\sigma}_h^{z'}$, $U_{rot}^{y'} = \hat{\sigma}_h^{z'} \hat{\sigma}_h^{x'}$ и $U_{rot}^{z'} = \hat{\sigma}_h^{x'} \hat{\sigma}_h^{y'}$, где $\hat{\sigma}_h^i$ есть операторы отражения относительно плоскости, перпендикулярной i -й оси внутренней системы координат и проходящей через две другие оси. Поскольку собственные состояния, кроме того, обладают определённой симметрией по отношению к инверсии $\hat{\mathcal{I}} = \hat{\sigma}_h^{x'} \hat{\sigma}_h^{y'} \hat{\sigma}_h^{z'}$, то, следовательно, они являются симметрическими или антисимметрическими по отношению к отражениям $\hat{\sigma}_h^{x'}$, $\hat{\sigma}_h^{y'}$ и $\hat{\sigma}_h^{z'}$. Введём новые обозначения собственных функций $||J, M, \tilde{\mathcal{N}}\rangle \equiv \exp(i\phi_{JM\tilde{\mathcal{N}}}) |a, b, c, \mathcal{N}\rangle$, в которых первые 3 аргумента a, b, c , принимающие значения S либо A , характеризуют симметрию состояния по отношению к этим отражениям, \mathcal{N} обозначает набор остальных квантовых чисел, характеризующих состояние, а постоянные фазовые множители $\phi_{JM\tilde{\mathcal{N}}}$ выбираются так, чтобы левым и правым энантиомерам соответствовали состояния:

$$|L_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a, b, c, \mathcal{N}^{(S)}\rangle + |\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \mathcal{N}^{(A)}\rangle); \quad |D_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a, b, c, \mathcal{N}^{(S)}\rangle - |\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \mathcal{N}^{(A)}\rangle). \quad (4.5)$$

В этих выражениях $\bar{X} \neq X$, индексы (S) и (A) в явном виде указывают симметрию по отношению к инверсии: $\hat{\mathcal{I}} |a, b, c, \mathcal{N}^{(S)}\rangle = |a, b, c, \mathcal{N}^{(S)}\rangle$, $\hat{\mathcal{I}} |a, b, c, \mathcal{N}^{(A)}\rangle = -|a, b, c, \mathcal{N}^{(A)}\rangle$; индекс i нумерует наборы квантовых чисел $\{a, b, c, \mathcal{N}\}$.

Во всём дальнейшем изложении мы будем предполагать возможность аппроксимации (4.4). Гамильтониан H_0 в форме (4.4) допускает возможность учёта взаимодействия вращений и колебаний лишь в 1-м приближении, поэтому аппроксимация (4.4) оправдана, если поправками более высоких порядков можно пренебрегать на временах порядка времени лазерного воздействия t_L . Применительно к динамике процессов туннелирования это условие выполняется при малом дублетном расщеплении хиральных подуровней: $t_{tun}^i \ll t_L$, где t_{tun} определено в (2.1), в котором под $E_A^{(i)}$ и $E_S^{(i)}$ следует понимать энергии состояний $|a, b, c, \mathcal{N}\rangle$ и $|\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \mathcal{N}\rangle$. Малость t_{tun} означает случай стабильных хиральных конфигураций молекулы, как раз и являющийся наиболее интересным с практической точки зрения.

С другой стороны, аппроксимация (4.4) может быть удовлетворительной и в случае $t_{tun}^i \lesssim t_L$, если хиральные свойства молекулы определяются небольшой и легкой по сравнению с остальной частью молекулы группой атомов, так что моменты инерции

мало зависят от положения атомов этой группы. Такая ситуация характерна для наиболее простых хиральных молекул, которые являются удобным объектом для исследования принципов асимметричного синтеза в силу простоты теоретического описания процессов фотоиндуцированной динамики, максимальной наглядности получаемых результатов и наличия возможности перенесения основных результатов на случай молекул предыдущего типа.

Проиллюстрируем полученные выше результаты с помощью модели хиральной молекулы, изображённой на рис. 7а. В ней жёсткий ахиральный остов A симметричен относительно плоскостей $x'z'$ и $x'y'$, а хиральность молекулы определяется положением атома B . Будем считать, что вклад атома B во вращательный момент пренебрежимо мал (т. е. остов очень “тяжёлый”). При этом вплоть до очень больших значений вращательного момента возможно использование аппроксимации (4.4), причём \hat{A} , \hat{B} и \hat{C} можно считать константами. При этих условиях допустимо классическое описание вращений молекулы. Кроме того, “жёсткость” каркаса предполагает неизменность направления от начала координат O к точке N вдоль оси z' , что означает вырождение энергетических состояний $|1, b, c, \mathcal{N}\rangle = 1/\sqrt{2}(|a, b, c, \mathcal{N}\rangle + |a, \bar{b}, c, \mathcal{N}\rangle)$ и $|2, b, c, \mathcal{N}\rangle = 1/\sqrt{2}(|a, b, c, \mathcal{N}\rangle - |a, \bar{b}, c, \mathcal{N}\rangle)$, также как и отсутствие переходов между ними. Выбор данного направления ON также постулирует выбор начального состояния в виде суперпозиции только состояний вида $|1, b, c, \mathcal{N}\rangle$, и динамика редуцируется к описанию в базисе этих состояний. После данного редуцирования и перехода к классическому описанию вращений каждому фиксированному состоянию остова соответствуют группы по 4 состояния $|1\rangle \dots |4\rangle$ вида $|1, b, c, \mathcal{N}\rangle$ с различными значениями b и c (т. е. с различной симметрией по отношению к преобразованиям $\hat{\sigma}_h^{y'}$, $\hat{\sigma}_h^{z'}$), обладающие энергиями $E_1 \dots E_4$. Простейшим способом описания этих состояний является введение некоторой реакционной координаты θ (рис. 7а), зависимость потенциальной энергии от которой имеет вид симметричного 4-хъямного потенциала с двумя *cis*- и *trans*- барьерами, причём локализованные в области минимумов I, III и II, IV состояния отвечают левой и правой конфигурации соответственно. Из анализа структуры состояний $|1\rangle \dots |4\rangle$, схематически изображённых на рис. 7б, ясно, что эти локализованные состояния соответствуют суперпозициям $|1\rangle \pm |4\rangle$ и $|2\rangle \pm |3\rangle$, и, соответственно, существуют два характерных времени туннелирования между энантиомерами, определяемые расщеплениями ΔE_{41} и ΔE_{32} . В

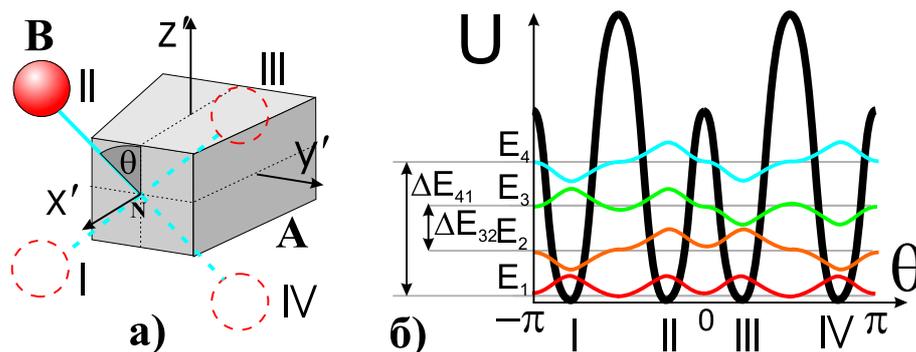


Рис. 7: а) Пример молекулы, в которой возможно отделение вращательной динамики от колебательной, в т. ч. связанной с изменением хиральности молекулы. б) Структура уровней энергии в модели 4-хянного потенциала.

случае, если *trans*-барьер намного больше *cis*-барьера, имеем $E_1 \sim E_2, E_3 \sim E_4$, поэтому возможно дальнейшее редуцирование описания динамики, абсолютно аналогичное переходу к описанию в базисе состояний $|1, b, c, \mathcal{N}\rangle$, в результате которого мы получим описание хиральной динамики в модели симметричного двухямного потенциала, т. е. модели Хунда (см. раздел 2.1).

4.2 Общие требования к схемам лазерного асимметричного синтеза в изотропных средах

Рассмотрим возможность индуцирования хиральности в рацемической смеси невзаимодействующих неориентированных молекул посредством лазерного электродипольного возбуждения.¹ Начальное состояние каждой молекулы описывается матрицей плотности:

$$\rho_0 = \sum_i P_i |a, b, c, \mathcal{N}\rangle \langle a, b, c, \mathcal{N}|, \quad (4.6)$$

где коэффициенты P_i в условиях термодинамического равновесия определяются распределением Больцмана. В результате лазерного воздействия мы хотели бы перевести молекулу в состояние, являющееся когерентной или некогерентной суперпозицией состояний $|L_i\rangle$ (см. (4.5)) при синтезе левого энантиомера или $|D_i\rangle$ при синтезе правого.

¹Результаты, приведённые в данном разделе, опубликованы в [26, 27]

Таким образом, процесс асимметричного синтеза заключается в создании когерентной суперпозиции состояний $|a, b, c, \mathcal{N}\rangle$ и $|\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \mathcal{N}\rangle$ (пары таких состояний будем далее называть дублетами) определённого вида. При лазерном воздействии получение такой суперпозиции может быть достигнуто путём когерентного связывания этих состояний цепочкой резонансных дипольных переходов. Проанализируем, какой структурой должна обладать такая цепочка переходов, каким условиям должны удовлетворять возбуждающие лазерные импульсы, дипольные моменты переходов цепочки.

Начнём с рассмотрения свойств матричных элементов дипольных переходов, входящих в рассматриваемую цепочку. Поскольку оператор дипольного момента имеет векторный характер, то для его проекций на оси молекулярной системы выполняются соотношения $\hat{\sigma}_h^m \hat{d}_n \hat{\sigma}_h^m = (1 - 2\delta_{m,\beta}) \hat{d}_n$. Здесь $m, n = x', y', z'$; $\delta_{m,m} = 1, \delta_{m,\beta \neq m} = 0$. Из тождеств $\langle a_1, b_1, c_1, \mathcal{N}_1 | \hat{d}_\beta | a_2, b_2, c_2, \mathcal{N}_2 \rangle = (1 - 2\delta_{m,n}) (\langle a_1, b_1, c_1, \mathcal{N}_1 | \sigma_h^m) \hat{d}_n (\sigma_h^m | a_2, b_2, c_2, \mathcal{N}_2 \rangle)$ легко получаются правила отбора по симметрии для дипольных переходов: от нуля могут быть лишь матричные элементы вида $\langle a, b, c, \mathcal{N}_1 | \hat{d}_{x'} | \bar{a}, b, c, \mathcal{N}_2 \rangle, \langle a, b, c, \mathcal{N}_1 | \hat{d}_{y'} | a, \bar{b}, c, \mathcal{N}_2 \rangle, \langle a, b, c, \mathcal{N}_1 | \hat{d}_{z'} | a, b, \bar{c}, \mathcal{N}_2 \rangle$. Таким образом, при каждом дипольном переходе происходит изменение симметрии состояния по отношению к инверсии \mathcal{I} , дипольный переход, обусловленный компонентой \hat{d}_m сопровождается изменением симметрии состояния по отношению к отражению σ_h^m . Поскольку связываемые цепочкой переходов состояния $|a, b, c, \mathcal{N}\rangle$ и $|\bar{a}, \bar{b}, \bar{c}, \mathcal{N}\rangle$ обладают различной симметрией по отношению к преобразованиям σ_h^m и \mathcal{I} , то отсюда непосредственно следуют следующие критерии, которым должно удовлетворять цепочка переходов:

- I.** Число переходов в цепочке всегда нечётно.
- II.** Число переходов цепочки, обусловленных каждой из компонент $\hat{d}_{x'}, \hat{d}_{y'}$ и $\hat{d}_{z'}$ должно быть нечётно.

Критерий *II* автоматически означает некомпланарность поляризационной конфигурации матричных элементов дипольных моментов и, следовательно, является обобщением критерия управляемости, полученном в [17] (см стр. 11).

Теперь проанализируем, каким условиям должны удовлетворять лазерные импульсы, индуцирующие цепочку переходов. Предположим, что в лазерно индуцированную цепочку переходов вовлечены состояния $|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i^{(S)}\rangle, |\bar{a}_i, \bar{b}_i, \bar{c}_i, \mathcal{N}_i^{(A)}\rangle$ с энергиями $E_i^S,$

E_i^A ($i=0, \dots, N$). Оператор степени хиральности в базисе $\{|a_0, b_0, c_0, \mathcal{N}_0^{(S)}\}, |\bar{a}_0, \bar{b}_0, \bar{c}_0, \mathcal{N}_0^{(A)}\}, \dots, |a_N, b_N, c_N, \mathcal{N}_N^{(S)}\}, |\bar{a}_N, \bar{b}_N, \bar{c}_N, \mathcal{N}_N^{(A)}\}\}$ этих состояний, разбитых попарно на хиральные дублеты, можно записать в виде тензорного произведения $\hat{\chi} = \hat{\sigma}_1 \otimes \hat{I}$, где через $\hat{\sigma}_j$ мы обозначаем матрицы Паули, \hat{I} -единичная $(N + 1)$ -мерная матрица. Матрица $\hat{\chi}$ не содержит ненулевых диагональных компонент. Поэтому, также как и в случае дипольного момента комбинационного перехода, знак и амплитуда индуцированной хиральности зависят от суммы $(N + 1)$ фаз импульсов, индуцирующих переходы в цепочке, причём фазы берутся со знаком “-” для переходов в более низколежащее состояние. Следовательно,

III. изменение фазы любого из лазерных импульсов на π приведёт к умножению величины степени хиральности на $(-1)^k$, где k — число переходов в цепочке, индуцированных данным импульсом.

Если рассмотреть совместно это свойство и

IV. критерий управляемости, полученный в [17] (см стр. 11),

то можно получить удобный в использовании для построения схем асимметричного синтеза критерий:

V. Если направления поляризации k импульсов ортогональны некоторой плоскости α , в которой лежат направления поляризации всех остальных импульсов, то число переходов в цепочке, индуцируемых этими k импульсами, должно быть нечётным.

При получении критериев $I - V$ нигде не предполагалась малость энергетического расщепления между дублетными состояниями $|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i^{(S)}\rangle$ и $|\bar{a}_i, \bar{b}_i, \bar{c}_i, \mathcal{N}_i^{(A)}\rangle$. Теперь мы рассмотрим специфические особенности случая $\omega_{AS}^{(i)} = (E_i^A - E_i^S)/\hbar = 0$ ($i = 0, \dots, n$), т. е. случай стабильных хиральных конфигураций. Пусть цепочка переходов $|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i^{(X)}\rangle \rightarrow |\bar{a}_j, \bar{b}_j, \bar{c}_j, \mathcal{N}_j^{(Y)}\rangle$ ($X, Y = S, A; X \neq Y$) возбуждается импульсами

$$\vec{E}_k = \vec{\epsilon}_k A_k(t) \cos(\omega_k t + \varphi_k), \quad (4.7)$$

резонансными соответствующим переходам в цепочке. Стабильность хиральных конфигураций подразумевает, что

$$|\langle L_i | \hat{d} | L_i \rangle| = |\langle D_i | \hat{d} | D_i \rangle| \ll |\langle L_i | \hat{d} | D_i \rangle| \quad (4.8)$$

Поэтому, полагая $\langle L_i | \hat{d} | L_i \rangle = 0$, с учётом (4.5) и правил отбора для матричных элементов \hat{d} гамильтониан взаимодействия импульсов с молекулой $\hat{H}_I = -\vec{E} \hat{d}$ в приближении

вращающейся волны можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_I^{(k)[a]}(t) = & \sum_{\hbar\omega_k=|E_i-E_j|} \\ & [\hbar\Omega_{ijk}^{x'}(t)(e^{-i\varphi_{k_i}}(|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle \bar{a}_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_j| + |\bar{a}_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_j|) + \text{э. с.})] + \\ & [\hbar\Omega_{ijk}^{y'}(t)(e^{-i\varphi_{k_i}}(|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle a_i, \bar{b}_i, c_i, \mathcal{N}_j| + |a_i, \bar{b}_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_j|) + \text{э. с.})] + \\ & [\hbar\Omega_{ijk}^{z'}(t)(e^{-i\varphi_{k_i}}(|a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle a_i, b_i, \bar{c}_i, \mathcal{N}_j| + |a_i, b_i, c_i, \mathcal{N}_i\rangle \langle a_i, b_i, \bar{c}_i, \mathcal{N}_j|) + \text{э. с.})] \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $\Omega_{ijk}^m(t) = A_k(t)d_{ijm}(\vec{\epsilon}, \vec{e}_m)/\hbar$ — частоты Раби соответствующих переходов, обусловленных взаимодействием импульсов с m -ой компонентой дипольного момента; \vec{e}_m — единичный вектор, направленный вдоль оси m .

Учитывая правила коммутации для матриц Паули, легко показать, что $[\hat{H}_0, \hat{\chi}] = 0$ и $[\hat{H}_i, \hat{\chi}] = 0$, поэтому в случае $\omega_{AS}^{(i)} = (E_i^A - E_i^S)/\hbar = 0$ реализация цепочки переходов сама по себе не может привести к нарушению рацемичности. Однако её осуществление может привести к селективному переводу одного из энантиомеров в возбуждённое состояние, тогда как другой останется в невозбуждённом состоянии. Проиллюстрируем это утверждение на примере воздействия на тяжёлые хаотически ориентированные молекулы. Мы будем полагать возможным не только классическое редуцирование вращений, но и возможность пренебрежения изменением положения молекулы (т. е. системы координат $\{x', y', z'\}$) в течение лазерного воздействия. В качестве начального состояния возьмём некогерентную суперпозицию состояний одного из редуцированных дублетов, задаваемую матрицей плотности:

$$\rho_0 = |\rho^{(S)}\rangle \langle 0^{(S)}| + |\rho^{(A)}\rangle \langle 0^{(A)}|, \quad (4.10)$$

где в записи $|\rho^{(S)}\rangle$ i нумерует редуцированные дублеты, а индексы (S) и (A) имеют прежний смысл. Пусть лазерное воздействие представляет собой последовательность из $n+1$ неперекрывающихся лазерных импульсов вида (4.7), которые резонансно связывают дублеты $|\rho^{(S,A)}\rangle$ и $|\rho^{(S,A)}\rangle$, $|\rho^{(S,A)}\rangle$ и $|\rho^{(S,A)}\rangle$... $|\rho^{(S,A)}\rangle$ и $|\rho^{(S,A)}\rangle$, при этом предполагаются выполненными критерии $I - V$. Несложный расчёт показывает, что результатом воздействия является индуцирование хиральности в состояниях 0-го и n -го дублетов:

$$\begin{aligned} \chi^{(0)} &= \langle |\rho^{(S)}\rangle \langle 0^{(A)}| + |\rho^{(A)}\rangle \langle 0^{(S)}| \rangle = \frac{\tilde{\chi}}{2}, \\ \chi^{(n)} &= \langle |\rho^{(S)}\rangle \langle n^{(A)}| + |\rho^{(A)}\rangle \langle n^{(S)}| \rangle = -\frac{\tilde{\chi}}{2}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

В этих выражениях

$$\begin{aligned} \tilde{\chi} = & -\frac{1}{2} \cos(\varphi_1 + \dots + \varphi_{n-1} - \varphi_n - \varphi_{n+1}) \sin \left[2 \int_{t_1}^{t_1+\tau_1} \Omega_1(t) dt \right] \dots \\ & \dots \sin \left[\int_{t_{n-1}}^{t_{n-1}+\tau_{n-1}} \Omega_{n-1}(t) dt \right] \sin \left[\int_{t_n}^{t_n+\tau_n} \Omega_n(t) dt \right] \sin \left[2 \int_{t_{n+1}}^{t_{n+1}+\tau_{n+1}} \Omega_{n+1}(t) dt \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

где Ω_k — частоты Раби переходов, индуцированных k -м импульсом вида (4.7), воздействующим в течение временного интервала $\{t_i, t_i + \tau_i\}$; в сомножителе $\cos(\varphi_1 + \dots + \varphi_{n-1} - \varphi_n - \varphi_{n+1})$, знак перед фазой импульса зависит от того, более или менее высоко расположен следующий уровень цепочки, на который этот импульс вызывает переход.

Покажем, что величина $\tilde{\chi}$ не зануляется после усреднения по всевозможным ориентациям молекул. Полагая, что направления матричных элементов всех дипольных переходов параллельны какой-либо из осей x' , y' , z' , выберем поляризационную конфигурацию воздействующих импульсов так, чтобы дипольный переход, связанный с матричным элементом дипольного момента, ориентированным вдоль оси m' , индуцировался импульсом, поляризованным вдоль оси m , и соответствующая частота Раби Ω_k зависела от ориентации молекулы как $(\vec{e}_{m'}, \vec{e}_m)$ (такой выбор удовлетворяет условиям III – V, если выполняются условия I и II). Тогда в приближении слабого воздействия, заменяя в (4.12) синусы их аргументами (кроме фазового сомножителя), получаем, что $\tilde{\chi} \sim (\vec{e}_{x'}, \vec{e}_x)^{n_1} (\vec{e}_{y'}, \vec{e}_y)^{n_2} (\vec{e}_{z'}, \vec{e}_z)^{n_3}$, а последняя величина не зануляется при усреднении по всевозможным ориентациям системы $\{x', y', z'\}$, поскольку n_1, n_2 и n_3 нечётны в силу свойства II.

Мы видим что результат реализации цепочки резонансных переходов, когерентно связывающей дублетные состояния аналогичен результату проведения сценария ЦПН (см. стр. 13): и в том и в другом случае происходит селективное возбуждение одного из энантиомеров. Но сравнение этих двух методов явно не в пользу ЦПН: зависимость от амплитуд и комбинации фаз импульсов в случае ЦПН носит резонансный характер (см. рис. 6), а в случае цепочки резонансных переходов (см. (4.12)) эта зависимость является плавной, поэтому схемы ЦПН менее устойчивы к вариациям параметров импульсов. Кроме того, в сценариях ЦПН, как и во всех сценариях, основанных на STIRAP, требуются существенно большие интенсивности импульсов, и поэтому сильнее влияние паразитных нерезонансных процессов.

Итак, в случае $\omega_{AS}^{(i)} = (E_i^A - E_i^S)/\hbar = 0$, т. е. в случае молекул, обладающих стабильной хиральностью, реализация цепочки переходов позволяет добиться селективного пере-

вода энантиомеров определённого типа в возбуждённое колебательное (или электронное) состояние. Следовательно, можно предложить следующий сценарий индуцирования хиральности для случая стабильных хиральных конфигураций молекул: на первом этапе осуществляется собственно цепочка переходов с возбуждением энантиомеров определённого типа; следующим этапом, на котором достигается нарушение рацемичности, может служить разрушение возбуждённых энантиомеров в результате фотодиссоциации или других, в том числе и нелазерных (например, химического) способов воздействия, либо один из сценариев стереомутации. Разработка таких двухэтапных сценариев управления хиральностью стабильных молекул должна представлять большой практический интерес и требует специального изучения.

В случае простых хиральных молекул расщепление ($E_i^A - E_i^S$) обычно существенно, хотя, как правило, недостаточно для селективного воздействия на состояния дублета. Важным обстоятельством являются значительные различия в величине этого расщепления для некоторых дублетов, и если в рассмотренном выше сценарии такими дублетами являются 0-й и n -й, то реализация цепочки непосредственно приведёт к индуцированию хиральности:

$$\chi \simeq \cos((\omega_{AS}^{(0)} - \omega_{AS}^{(n)})t/2) \cos((\omega_{AS}^{(0)} + \omega_{AS}^{(n)})t/2) \bar{\chi}. \quad (4.13)$$

Критерии и свойства $I - V$ могут служить надёжным отправным пунктом при разработке и анализе работоспособности схем управления хиральностью. В качестве примера укажем, что неработоспособность схем, предложенных в [22, 23] в изотропных средах легко выявляется при проверке выполнения условий II и III . В следующем разделе мы применим эти критерии к исследованию возможности лазерного асимметричного синтеза в молекулах H_2O_2 .

5 Асимметричный синтез в рацемической смеси молекул H_2O_2

¹Результаты, приведённые в данном разделе, опубликованы в [26, 27]

5.1 Особенности молекулы H_2O_2

Молекула H_2O_2 (рис. 8) является простейшей хиральной молекулой, геометрия которой неинвариантна относительно преобразования $(x', y', z') \rightarrow (x', -y', z')$ любой декартовой системы координат. После данного преобразования исходное положение атомов молекулы не может быть восстановлено преобразованием поворота. Выберем привязанную к молекуле систему координат $\{x', y', z'\}$ так, чтобы ось z' проходила через атомы кислорода, плоскость $x'z'$ — через биссектрису угла $\theta = \angle \text{HOON}$ (рис. 8). Выбор направления оси z' позволяет приписать торсионному углу θ определённый знак так, чтобы левому энантиомеру соответствовало $\theta > 0$, а правому $\theta < 0$. Основные параметры, характеризующие равновесное состояние молекулы, следующие [28]: $\theta = \pm 112.5^\circ$, расстояние между атомами кислорода $a_1 = 1.451 \text{ \AA}$, длина связи OH $a_0 = 0.962 \text{ \AA}$, $\theta_1 = \angle \text{OON} = 99.9^\circ$.

Торсионный угол θ может рассматриваться в качестве обобщённой реакционной координаты, с помощью которой описываются хиральные состояния в модели Хунда. Зависимость потенциальной энергии основного состояния молекулы от торсионной координаты θ имеет вид симметричного двухъямного потенциала с высотой *cis*- и *trans*-барьеров 2460 и 386 см^{-1} соответственно и точками минимумов в соответствии с теоретическими расчётами и экспериментальными данными $\pm 110 \div 120^\circ$ [29]. Поскольку значительная разница в высотах *cis*- и *trans*-барьеров обуславливает различие в 2 порядка между вероятностями туннелирования сквозь них, то модель Хунда достаточно хорошо описывает хиральные свойства молекулы, поэтому в расчётах мы будем описывать хиральную динамику на её основе. Собственные энергетические состояния молекулы при этом распадаются на дублеты, состоящие из симметричного и антисимметричного по θ состояний $|S_i\rangle$ и $|A_i\rangle$.

Из-за низкой высоты *trans*-барьера дублетное расщепление торсионных состояний достаточно велико. В основном состоянии оно составляет 11.4 см^{-1} , что соответствует времени туннелирования между хиральными состояниями $\tau_{\text{tun}} = 2.9 \text{ пс}$, и быстро растёт с переходом молекулы в более высокие торсионные состояния. Кроме того, это время заметно меняется при возбуждении других колебательных мод молекулы. К последним относятся деформационные моды ν_1 и ν_5 , соответствующие колебаниям длин связей OH , и валентные моды ν_2, ν_6 , связанные с изменением углов $\angle \text{OON}$. Для краткости далее бу-

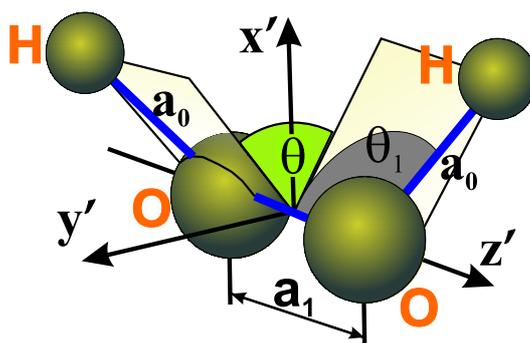


Рис. 8: Молекула H_2O_2 и жёстко связанная с ней подвижная система координат. θ — двугранный угол, образованный плоскостями, проходящими через атомы кислорода O и один из атомов водорода H каждая; θ_1 — угол, образованный атомами O , O и H ; a_0 — длина связи OH ; a_1 — длина связи OO .

дем называть низшие возбуждения мод ν_1, ν_2, ν_5 и ν_6 ν -возбуждениями. Энергии низших возбуждений некоторых колебательных мод приведены в таблице 5.1. Из этой таблицы

Таблица 1: Колебательные уровни молекулы H_2O_2 , соответствующие низшим модам ν -возбуждений основного торсионного дублета (используются данные и обозначения [28]).

колеба- тельная мода	характер колебаний	энергия состояния $ S_{\nu_i}\rangle$ (cm^{-1})	энергия состояния $ A_{\nu_i}\rangle$ (cm^{-1})	частота тун- нелирования $\tilde{\nu}$ (10^{11}) гц
ν_0	основное колебательное состояние	0	11.4	3.42
ν_1	симметрические колебания атомов H вдоль связи OH	3609.8	3618.0	2.46
ν_2	симметрические изгибные коле- бания (изменение углов $\angle\text{OOH}$)	1395.9	1398.3	0.72
ν_5	антисимметрические колебания атомов H вдоль связи OH	3610.7	3618.8	2.43
ν_6	антисимметрические изгибные ко- лебания (изменение углов $\angle\text{OOH}$)	1264.6	1285.1	6.15

видно, что тепловым заселением приведённых в ней возбуждённых уровней при нор-
мальных условиях ($T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) можно пренебречь. Основные характеристики неко-

Таблица 2: Основные характеристики некоторых колебательных дипольных переходов.

№	колебательный переход ($X, Y = S, A; X \neq Y$)	частота перехода	направления $\langle X_{\nu_i} \vec{d} X(Y)_{\nu_j} \rangle$ в системе $\{x', y', z'\}$	величина $ \langle X_{\nu_i} \vec{d} X(Y)_{\nu_j} \rangle / \hbar $ $[\frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}}]$
1	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow X_{\nu_1}\rangle$	3610	$\{1, 0, 0\}$	10178
2a	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow Y_{\nu_5}\rangle$	3611	$\{0, 1, 0\}$	10178
2б	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow X_{\nu_5}\rangle$	3611	$\{0, 0, 1\}$	2514
3	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow X_{\nu_2}\rangle$	1396	$\{1, 0, 0\}$	2859
4a	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow Y_{\nu_6}\rangle$	1265	$\{0, 1, 0\}$	3012
4б	$ X_{\nu_0}\rangle \Leftrightarrow X_{\nu_6}\rangle$	1265	$\{0, 0, 1\}$	24337
5	$ X_{\nu_1}\rangle \Leftrightarrow X_{\nu_2}\rangle$	2213	$\{1, 0, 0\}$	189

торых колебательных переходов между различными ν -модами приведены в таблице 2. Приведённые в ней численные оценки для величин $\langle X_{\nu_i} | \vec{d} | X(Y)_{\nu_j} \rangle / \hbar$ ($X, Y = A, S$), были сделаны на основе данных из [28] с использованием аппроксимации ν -мод гармоническими осцилляторами в предположении о независимости торсионных колебаний и ν -возбуждений: $|X_{\nu_l}\rangle \simeq |X\rangle |\nu_l\rangle$.

Использование результатов, полученных в разделе 3 применительно к молекуле H_2O_2 возможно в том случае, если для неё будет обоснована возможность аппроксимации (4.4), предусматривающей, в частности, отделение вращательной динамики от торсионной. Для этого учтём, что в связи с большой разницей в массах между атомами О и Н свободное вращательное движение молекул H_2O_2 можно разделить на быстрое движение легких ядер водорода вокруг связи О—О и медленное вращение с участием атомов кислорода. Это обстоятельство позволяет предположить, что хорошим приближением при описании вращательного движения является предположение о том, что главные оси инерции в молекуле H_2O_2 совпадают с осями x', y', z' на рис. 8. При этом главные моменты инерции удовлетворяют соотношению: $I'_x \sim I'_y \gg I'_z$, а от θ зависят лишь поправки к I'_x, I'_y . Предполагая незначительность влияния этих поправок, мы можем предложить описание вращений молекулы на основе аппроксимации симметричным волчком с эффективными значениями I'_x, I'_y и I'_z при $I'_x = I'_y = I$. В таблице 3 приведены значения

энергий уровней вращательной структуры, рассчитанные в модели такого эффективного симметричного волчка по формуле [25]

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J + 1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) k^2, \quad (5.1)$$

и результаты точного расчёта взятые из [28]: Здесь и далее будем обозначать симво-

Таблица 3: Сравнение значений энергий вращательных уровней E [28] из [28]) с результатом расчёта для эффективного симметричного волчка $E_{св}$

J	1	1	2	2	2	3	3	3	3
$E_{[28]} (\text{см}^{-1})$	1.7105	10.8983 10.9328	5.1312	14.2845 14.3879	41.9446 41.9446	10.2619	19.3635 19.5703	47.0747 47.0751	93.0687
$E_{св} (\text{см}^{-1})$	1.7105	10.9156	5.1315	14.3365	41.9517	10.263	19.468	47.0832	93.1085
$ k $	0	1	0	1	2	0	1	2	3

лом J квантовое число полного момента, символами M и k — его проекции на ось z неподвижной системы координат и на ось z' подвижной системы, положение которой задаётся тремя углами Эйлера α , β и γ (см. рис. 9в.) (в собственных состояниях симметричного волчка J , M и k имеют определённые значения). Из анализа таблицы 3 можно заключить, что ошибки, вносимые использованием данной аппроксимации, для нижних вращательных подуровней не превышают нескольких десятых процента. В рассматриваемых далее схемах лазерного асимметричного синтеза в фотоиндуцированную динамику будут вовлечены только низколежащие колебательно-вращательные подуровни (ν – возбуждения), для которых хорошо выполняется приближение независимости колебаний и вращений. Таким образом, при описании динамики на временах до нескольких десятков пикосекунд при малых значениях момента импульса аппроксимация (4.4) представляется вполне допустимой. Собственные значения гамильтониана невозмущённого движения в этом случае представляются в виде: $|X_{\nu_l}^{J_n, M_n, k_n}\rangle = |X_{\nu_l}\rangle |J_n, M_n, k_n\rangle$, где $X=A$, S характеризует торсионное состояние, ν_l соответствует другим колебательным возбуждениям (см. таблицу 5.1), J_n, M_n, k_n характеризуют вращательное состояние молекулы.

Для получения качественных результатов будет использован ещё более упрощённый

способ описания вращательной динамики H_2O_2 на основе одномерного редуцирования вращений. Мы будем пренебрегать вращением атомов кислорода, т. е. считать направление оси z' на рис. 8 фиксированным относительно неподвижной системы координат. При использовании аппроксимации с одномерным редуцированием вращений удобно ввести дополнительную неподвижную систему координат x_1, y_1, z_1 , направление оси z_1 которой совпадает с осью z' , а ось y_1 лежит в плоскости (y, z) (см. рис. 9а). В рассматриваемом

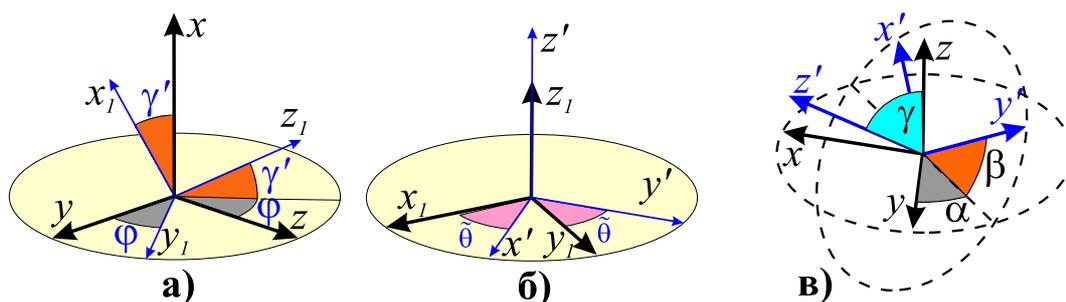


Рис. 9: Относительная ориентация систем координат: а) $\{x, y, z\}$ и $\{x_1, y_1, z_1\}$ (задаётся углами ϕ и γ'), б) $\{x_1, y_1, z_1\}$ и $\{x', y', z'\}$ (описывается углом $\tilde{\theta}$), в) $\{x_1, y_1, z_1\}$ и $\{x', y', z'\}$ (определяется углами Эйлера α, β и γ).

приближении вращения молекулы описываются только одним углом $\tilde{\theta}$ (см. рис. 9б) и характеризуются всего лишь одним квантовым числом k . Собственные функции вращательного гамильтониана $\hat{H}_{\tilde{\theta}}$ имеют вид:

$$|k_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(k\tilde{\theta}), \quad |k_c\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & (\text{при } k = 0), \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(k\tilde{\theta}) & (\text{при } k > 0) \end{cases} \quad (5.2)$$

(Учли, что проекция момента импульса на ось z_1 $k_1 = k$, т. к. $z \uparrow z_1$).

5.2 Сценарии индуцирования хиральности

Исследуем возможность управления хиральностью молекулы H_2O_2 с помощью нескольких пикосекундных линейно поляризованных импульсов (4.7) с частотами ближнего ИК-диапазона, вызывающих резонансные колебательно-вращательные переходы. Из выводов раздела 3 следует, что таких импульсов должно быть не менее трёх (иначе невозможно обеспечить поляризационную некомпланарность). В то же время, многоимпульсные схемы, соответствующие длинным цепочкам переходов, представляются трудноре-

ализуемыми, поскольку необходимым условием индуцирования хиральности являются жёсткие фазовые корреляции между всеми воздействующими разночастотными импульсами. Поэтому предпочтительным представляется построение схем асимметричного синтеза, предусматривающих воздействие не более 3-4-х импульсов.

5.2.1 Простейшая схема индуцирования хиральности. Упрощённое рассмотрение.

Вначале будем вести рассмотрение с использованием одномерного редуцирования вращений (см. стр. 30). Несмотря на большое различие в массах атомов O и H такая аппроксимация — очень грубое приближение: из всех правил отбора учитывается только одно (по проекции k на ось z'), даже из классических оценок можно показать, что воздействие полей вызывает достаточно быстрое вращение оси z' , квантовые особенности которого никак не учитываются. Поэтому применение такой аппроксимации корректно лишь для специальных модельных начальных условий. Тем не менее, модель достаточно хорошо описывает ряд характерных особенностей процесса индуцирования хиральности. Важным её достоинством является возможность получения аналитических решений благодаря её относительной простоте. Результаты расчётов, приведённые ниже, свидетельствуют о том, что несмотря на грубость этого приближения, оно позволяет получать качественно верные результаты. Этот вывод будет сделан исходя из сравнения с расчётами, выполненными с использованием модели симметричного волчка.

В качестве *модельных начальных условий* было выбрано состояние с нулевой вращательной температурой ($k = 0$), в котором из всех колебательных подуровней заселены лишь два нижних торсионных, соответствующие низшим симметрическому и антисимметрическому по хиральной реакционной координате состояниям.

При расчётах будем считать резонансными те переходы, для которых отстройка от частоты поля не превышает 10^{12} с^{-1} (чтобы это было справедливо, импульсы не должны быть короче пикосекундных). Возбуждением прочих переходов будем пренебрегать. К последним, в частности, будут относиться переходы на подуровни с $k > 1$ (отстройки $\sim 40 \text{ см}^{-1}$), а также возбуждение высших торсионных подуровней (отстройки $\sim 50 \text{ см}^{-1}$).

С использованием всех этих приближений и обозначений приступим к описанию предлагаемой схемы. В ней молекула последовательно подвергается воздействию трёх ла-

зерных импульсов со взаимно ортогональными направлениями поляризаций. Параметры и характер воздействия на молекулу каждого из импульсов приведены в таблице:

Схема 1:

№ импульса в порядке следования	1			2	3
приблизительная частота [$3 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$]	3610			2213	1396
типы возбуждаемых дипольных переходов (см. табл. 2)	2а	2б	1	5	3
Изменение k при переходе	± 1	± 1	0	± 1	± 1

Воздействие импульсов поясняет рис. 10 (предполагается, что импульсы воздействуют последовательно и не перекрываются). Нетрудно проверить, что для матричных элементов дипольных переходов и поляризационной конфигурации импульсов выполняются критерии $I - V$ раздела 3. Конечным результатом воздействия предполагается разделение L - и D -энантиомеров, так что один из них оказывается в возбуждённом состоянии ν_2 , а второй — в основном. Описание динамики будем проводить в 24-уровневом приближении с базисом

$$\begin{aligned} & \{|S_{\nu_0}\rangle |0_c\rangle, |A_{\nu_0}\rangle |0_c\rangle, |S_{\nu_0}\rangle |1_c\rangle, |A_{\nu_0}\rangle |1_c\rangle, |S_{\nu_0}\rangle |1_s\rangle, |A_{\nu_0}\rangle |1_s\rangle, |S_{\nu_2}\rangle |0_c\rangle, |A_{\nu_2}\rangle |0_c\rangle, \\ & |S_{\nu_2}\rangle |1_c\rangle, |A_{\nu_2}\rangle |1_c\rangle, |S_{\nu_2}\rangle |1_s\rangle, |A_{\nu_2}\rangle |1_s\rangle, |S_{\nu_5}\rangle |0_c\rangle, |A_{\nu_5}\rangle |0_c\rangle, |S_{\nu_5}\rangle |1_c\rangle, |A_{\nu_5}\rangle |1_c\rangle, \\ & |S_{\nu_5}\rangle |1_s\rangle, |A_{\nu_5}\rangle |1_s\rangle, |S_{\nu_1}\rangle |0_c\rangle, |A_{\nu_1}\rangle |0_c\rangle, |S_{\nu_1}\rangle |1_c\rangle, |A_{\nu_1}\rangle |1_c\rangle, |S_{\nu_1}\rangle |1_s\rangle, |A_{\nu_1}\rangle |1_s\rangle\}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

В этом базисе гамильтониан $H_i = -\vec{E}\hat{d}$ взаимодействия с лазерным полем (4.7) в при-

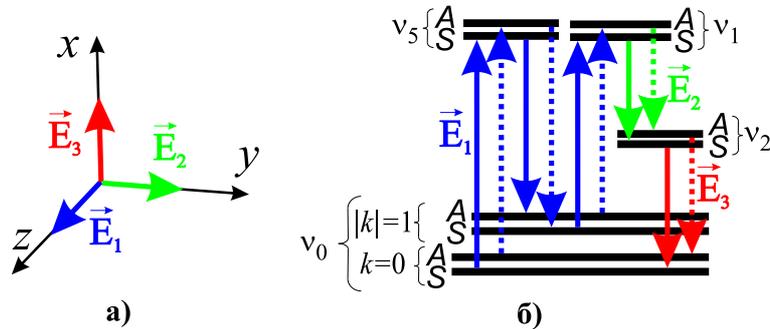


Рис. 10: Поляризационная конфигурация импульсов (а) и цепочки возбуждаемых колебательно-вращательных переходов (б) в схеме 1 (сплошные и пунктирные стрелки изображают две различные цепочки).

ближении вращающейся волны (ПВВ) принимает вид:

$$\hat{H}_I = \begin{pmatrix} \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_3 \mathcal{D}_3 & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,3} & \sigma_1 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,2} & \emptyset & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,1} \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_3 \mathcal{D}_3 & \emptyset & \emptyset \sigma_1 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,2} & \sigma_0 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,3} & \emptyset & \emptyset & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,3} & \sigma_0 \mathcal{A}_1 \mathcal{D}_{1,1} & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \sigma_0 \mathcal{A}_3^* \mathcal{D}_3 & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_2 \mathcal{D}_2 \\ \sigma_0 \mathcal{A}_3^* \mathcal{D}_3 & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \sigma_0 \mathcal{A}_2 \mathcal{D}_2 & \emptyset \emptyset \\ \sigma_0 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,3} & \sigma_1 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,2} & \emptyset \emptyset \\ \sigma_1 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,2} & \sigma_0 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,3} & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,3} & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,1} & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathcal{A}_2^* \mathcal{D}_2 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \emptyset \\ \emptyset & \emptyset \emptyset \\ \sigma_0 \mathcal{A}_1^* \mathcal{D}_{1,1} & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathcal{A}_2^* \mathcal{D}_2 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \emptyset \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

В этом выражении

$$\begin{aligned} \emptyset &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathcal{A}_j(t, \varphi_j) = \frac{A_j(t)}{2} e^{-i\varphi_j}, \\ \mathcal{D}_{1,1}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | S_{\nu_1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | A_{\nu_1} \rangle, \\ \mathcal{D}_{1,2}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | S_{\nu_5} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | A_{\nu_5} \rangle, \\ \mathcal{D}_{1,3}(\varphi, \gamma) &= \langle S_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | S_{\nu_5} \rangle = \langle A_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | A_{\nu_5} \rangle, \\ \mathcal{D}_2(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_{\nu_1} | (\vec{\epsilon}_2(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | S_{\nu_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A_{\nu_1} | (\vec{\epsilon}_2(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | A_{\nu_2} \rangle, \\ \mathcal{D}_3(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | S_{\nu_2} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A_{\nu_0} | (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \hat{d}(\varphi, \gamma)) | A_{\nu_2} \rangle, \end{aligned} \quad (5.5)$$

где \hat{d} — оператор дипольного момента (в ПВВ).

В случае, когда импульсы не перекрываются, выражения для локальных значений полной степени хиральности χ и степеней хиральности молекулы в основном и возбуждённом состоянии χ_{ν_0} и χ_{ν_2} принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \chi_{\nu_0} &= \frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi \tilde{\nu}_0 t + \varphi_0), \quad \chi_{\nu_2} = -\frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi \tilde{\nu}_2 t + \varphi_0), \\ \chi &= -\chi_0 \sin(\pi(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_2)t) \sin(\pi(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_2)t), \end{aligned} \quad (5.6)$$

где χ_0 — амплитуда (в общем случае произвольного знака) осциллирующей степени хираль-

ности, которая выражается формулой

$$\begin{aligned} \chi_0 = & 4 \sin(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \sin(\mathcal{S}_2 \mathcal{D}_2) \sin(2\mathcal{S}_3 \mathcal{D}_3) \mathcal{D}_{1,1} \mathcal{D}_{1,2} \mathcal{D}_{1,3} \times \\ & \times \frac{\sin\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2} (\Psi_1 - \mathcal{D}_{1,1}^2) + \sin\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1} (\mathcal{D}_{1,1}^2 + \Psi_1)}{\sqrt{2} \Psi_1^2 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}} \times \\ & \times \left(\cos\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}}\right) - \cos\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}}\right) \right), \end{aligned} \quad (5.7)$$

где

$$\Psi_1(\varphi, \gamma) = \sqrt{\mathcal{D}_{1,1}^4 + 16\mathcal{D}_{1,2}^2 \mathcal{D}_{1,3}^2}, \quad \Psi_2(\varphi, \gamma) = \mathcal{D}_{1,1}^2 + 2\mathcal{D}_{1,2}^2 + 2\mathcal{D}_{1,3}^2, \quad \mathcal{S}_j = \int \frac{A_i(t)}{2} dt. \quad (5.8)$$

Легко видеть, что решение удовлетворяет всем сформулированным в разделе 3 необходимым условиям индуцирования хиральности в неориентированных молекулах при некопланарных поляризациях импульсов.

Амплитуда осцилляций степени хиральности χ_0 достигает максимального значения 0.85 при $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$, $\mathcal{S}_2 \mathcal{D}_2 = \pi/2$, $\mathcal{S}_3 \mathcal{D}_3 = \pi/4$, $\mathcal{S}_1 \mathcal{D}_{1,1} = 1.22$, $\mathcal{S}_1 \mathcal{D}_{1,2} = 1.19$, $\mathcal{S}_1 \mathcal{D}_{1,3} = 1.19$. Таким образом, эффективность использования данной схемы при воздействии на молекулу с преориентированной определённым образом осью z' может достигать 85 %. Эта оценка говорит о том, что предложенная схема для частично ориентированных молекул по своей эффективности практически не уступает схемам, предложенным в [5, 6, 10–14] для предварительно ориентированных молекул.

Принципиальное отличие данной схемы от схем, предлагаемых в указанных работах, состоит в том, что $\langle \chi_0 \rangle \neq 0$ при усреднении по всевозможным ориентациям молекулы. Для оценки $\langle \chi_0 \rangle$, рассчитанные с использованием оценок параметров дипольных переходов, приведённых в табл. 2, значения \mathcal{D}_j (см. (5.5)) были подставлены в (5.7), после чего полученное выражение было усреднено по φ и γ' , т. е. по всевозможным ориентациям молекулы. В результате было получено выражение для χ_0 как функции только параметров лазерного поля. Численно было найден её максимум $\chi_0^{max} = 0.23$. Ему соответствуют взаимно ортогональные поляризации лазерных импульсов (т. е. поляризационная конфигурация с максимальной некопланарностью, ср. с критерием управляемости на стр. 11), $\mathcal{S}_1 = 6.02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В} \cdot \text{с}}{\text{М}}$, $\mathcal{S}_2 = 1.39 \cdot 10^{-2} \frac{\text{В} \cdot \text{с}}{\text{М}}$, $\mathcal{S}_3 = 4.49 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В} \cdot \text{с}}{\text{М}}$, $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$. Для этих оптимальных параметров на рис. 11а показана зависимость эффективности

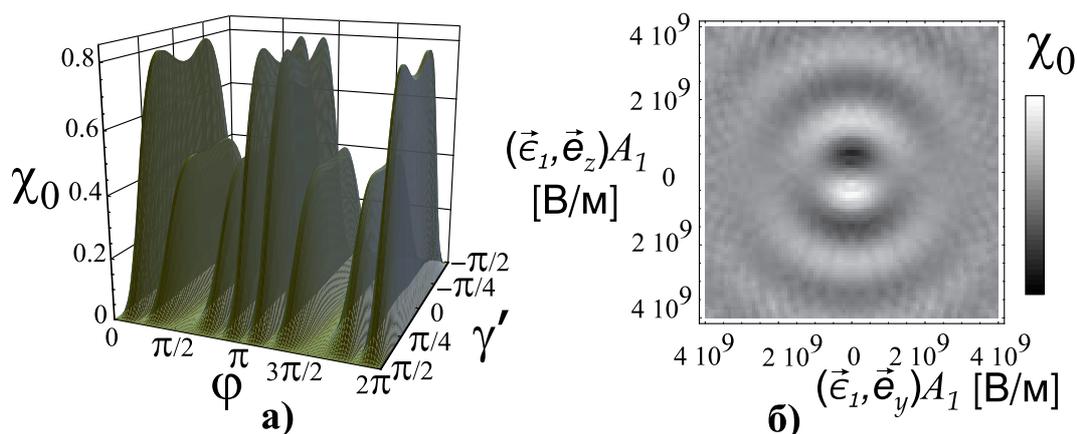


Рис. 11: Анализ схемы 1 в приближении одномерной аппроксимации вращений: а) — зависимость эффективности индуцирования хиральности (величины χ_0) от углов φ и γ' , задающих ориентацию оси z' , при оптимальных параметрах воздействующих импульсов; б) — зависимость эффективности индуцирования хиральности от амплитуды и поляризации 1-го импульса прямоугольной формы длительностью 10^{-12} с при оптимальных параметрах 2-го и 3-го (оптимальным параметрам соответствует поляризационная конфигурация, показанная на рис. 10а).

воздействия от ориентации молекулы. Видно, что достигается практически полная асимметрия воздействия: от ориентации зависит лишь модуль амплитуды χ_0 , но не её знак. Рисунок 11б иллюстрирует роль некомпланарности: при ортогональной поляризационной конфигурации импульсов достигается максимальная эффективность, а при компланарной конфигурации эффект индуцирования хиральности полностью пропадает.

5.2.2 Простейшая схема индуцирования хиральности. Более детальный анализ.

Итак, работоспособность схемы 1 можно считать обоснованной, однако полученные количественные результаты имеют низкую точность из-за грубости использованных упрощений: одномерной аппроксимации вращений и неучёта расстроек, связанных с торсионным расщеплением. Уточним полученные выше результаты с использованием модели симметричного волчка для описания вращений. Из правил отбора по J , M и k вытекает, что цепочка переходов изображённая на рис. 10 не может быть реализована, если учитывать только вращательные подуровни с $J < 2$. Это, кстати, является подтверждением

некорректности предположения о неподвижности оси z' . Поэтому будем рассматривать модель, включающую все состояния с $J < 3$ (всего 35 подуровней для каждого колебательного состояния). Вообще говоря, к этой группе энергетически близко расположенных состояний следовало бы добавить некоторые состояния с $J=3$, но поскольку этих уровней немного и дипольные моменты переходов на эти уровни малы, а также в силу того, что при модельных начальных условиях их заселение возможно лишь в результате двухфотонного перехода, их учёт несущественен. По-прежнему считаем вращения и колебания независимыми друг от друга. Вращательные собственные функции рассчитывались по формуле (4.1).

При описании динамики будем учитывать отстройки частот переходов от центральных частот возбуждающих импульсов, обусловленные наличием вращательной структуры и расщеплением торсионных дублетов $|S\rangle$ и $|A\rangle$. Роль первых и вторых качественно различна: вращательное расщепление делает неравноправными реализации цепочек переходов через различные вращательные подуровни состояния ν_0 . Именно благодаря этому, выбирая надлежащим образом центральные частоты и длительности импульсов, можно осуществлять “селекцию” цепочек, индуцирующих хиральность нужного знака. Если бы вращательного расщепления не было, такая селекция была бы невозможна и хиральность не возбуждалась бы. Это утверждение было проверено при помощи численных расчётов для всех предлагаемых в данной работе схем индуцирования хиральности путём формального зануления вращательных отстроек в гамильтониане взаимодействия с полем. Роль торсионных расстройек двояка: с одной стороны, в соответствии с результатами раздела 3, зависимость частот туннелирования от колебательного состояния (см. таблицу 5.1) избавляет от необходимости проведения сценария стереомутации (см (4.13), ср. с (5.6)); с другой же стороны, наличие этих расстройек является дефазирующим фактором, одинаково вредным для всех цепочек схемы при длительностях импульсов, превышающих характерные времена туннелирования между вовлечёнными в цепочки колебательными уровнями. Характерной расстройкой является величина порядка $\delta \simeq 3\text{см}^{-1}$. Соответствующее характерное время расстройки когерентности $\Delta\tau = \frac{1}{2c\delta} \simeq 5 \cdot 10^{-12}$ с. В соответствии с этим длительность каждого из возбуждающих импульсов не должна превышать 10^{-12} с.

С использованием оценок из табл. 2 были получены следующие оптимальные усло-

вия для индуцирования хиральности при прежних модельных начальных условиях (см. стр. 31) при помощи импульсов прямоугольной формы:

параметр	импульс		
	1	2	3
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) [см ⁻¹]	3612.4 (-1.5)	2220.5 (3.7)	1407.0 (9.9)
длительность [10 ⁻¹³ с]	11.1	16.4	10.4
$\frac{A_i}{2}$ [10 ⁹ $\frac{В}{М}$]	0.79	10	1

Здесь амплитуды импульсов A_i были выбраны предельно допустимыми с учетом ограничений на применимость модели при больших интенсивностях в связи с возрастанием роли нерезонансных переходов на более высокие колебательные уровни, а также подключением взаимодействия с подуровнями с большими J . Амплитуда напряженности импульса 2 может быть взята на порядок больше амплитуд импульсов 1 и 3 из-за больших отстроек от частот других внутримолекулярных переходов. Поляризации импульсов должны быть взаимно ортогональны. Индуцированная при этих параметрах хиральность описывается формулами (5.6) со значением $\chi_0 = 0.14$. Очевидно, что эти численные оценки значительно разнятся с полученными в приближении одномерной аппроксимации вращений.

Приведённый расчёт наглядно показывает, что предложенный сценарий асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси работает в том числе и для неориентированных молекул, по крайней мере, при нулевой вращательной температуре молекул в смеси. Экспериментально такая ситуация может быть реализована в молекулярной сверхзвуковой струе, в которой при адиабатическом расширении молекул газа из ёмкости в вакуумный резервуар вращательные степени свободы молекул сильно "вымораживаются" с понижением вращательной температуры до нескольких кельвин.

Тем не менее, для практического проведения эксперимента наиболее удобными являются нормальные условия (н. у.), поэтому весь дальнейший анализ будем проводить для них. Н. у. соответствует практически равномерное заселение нижних вращательных подуровней основного состояния, заселением же ν -уровней можно пренебречь. При рассмотрении динамики при н. у. необходим как учёт взаимодействия большой груп-

пы близко расположенных вращательных уровней, так и фазовая корреляция осцилляций индуцированной динамической хиральности между различными вращательными состояниями. Поэтому даже для качественных оценок модель с фиксированной осью z' слишком груба. Расчёт с использованием модели симметричного волчка в тех же приближениях, что использовались при расчётах для модельных начальных условий, дал следующие оптимальные параметры импульсов:

параметр	импульс		
	1	2	3
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) $[\text{см}^{-1}]$	3613.9 (0)	2206.6 (-10.2)	1409.2 (12.1)
длительность $[10^{-13} \text{ с}]$	9.6	11.7	8.6
$\frac{A_i}{2} [10^9 \frac{\text{В}}{\text{М}}]$	0.77	10	1

Поляризации импульсов должны быть взаимно ортогональны. Поведение хиральности описывается формулами (5.6) со значением $\chi_0 \simeq 0.032$. Это значение нормировано на суммарную населённость колебательно-вращательных уровней, вовлечённых в динамику. Для данной схемы такими уровнями являются все вращательные подуровни уровней ν_1, ν_2, ν_5 с $J < 3$. Приведённый способ нормировки для степени хиральности будет использован и во всех дальнейших оценках. Если же говорить о хиральности ансамбля молекул в целом, то она примерно в 50 раз меньше, т. е. порядка 10^{-3} , что связано с значительной заселённостью высоких вращательных подуровней, которые не вовлечены в процесс фотоиндуцированного асимметричного синтеза из-за больших расстройек.

Представляется интересным исследовать зависимость эффективности лазерного воздействия от параметров импульсов. На рис. 12 показаны две зависимости амплитуды осцилляций индуцированной хиральности $|\chi_0|$ от амплитуды и поляризации 1-го импульса при фиксированных оптимальных параметрах двух других: на рис. 12а для случая модельных начальных условий (см. стр. 31) с вымороженными вращательными состояниями, а на рис. 12б для случая нормальных начальных условий. В качественном отношении зависимость рис. 12а не отличается от аналогичной зависимости рис. 11а, рассчитанной с использованием одномерной аппроксимации вращений за исключением только более быстрого спада эффективности индуцирования хиральности при нарушении ортогональности. При любых амплитудах импульса наилучшей в этом случае является вза-

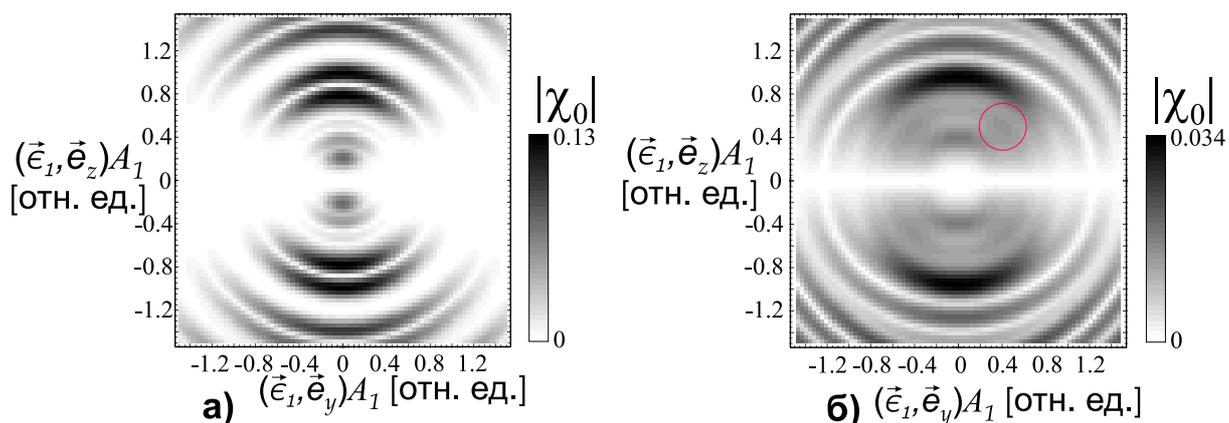


Рис. 12: Анализ схемы 1 в приближениях модели симметричного волчка (с учётом отстройек). Зависимость амплитуды осцилляций индуцированной хиральности $|\chi_0|$ от амплитуды $\left[\frac{A_1}{A_{1\text{оптимальное}}} \right]$ и поляризации 1-го импульса прямоугольной формы оптимальной длительности при фиксированных оптимальных значениях параметров 2-го и 3-го импульсов (см. рис. 10а и табл. на стр. 38) для случаев а) — модельных начальных условий, б) — нормальных условий.

имно ортогональная поляризация импульсов. В случае нормальных начальных условий это не так. Например, при амплитуде 1-го импульса, составляющей 0.7 от оптимальной, максимум $|\chi_0|$ соответствует углу $\sim 45^\circ$ между поляризациями 2-го и 3-го импульсов (область этого максимума выделена на рис. 12б красным кружком), хотя оптимальные амплитуда и поляризация по-прежнему соответствуют взаимно ортогональным направлениям поляризаций импульсов. Такая специфика объясняется тем, что зависимость от параметров импульсов, в том числе чувствительность к неортогональности поляризаций и относительным фазам воздействующих импульсов, неодинакова для молекул, изначально находящихся в разных вращательных состояниях. Причиной являются различия в правилах отбора и в отстройках от резонанса (т. е. во влиянии дефазировки) для разных дипольных переходов. Может получиться так, что при ортогональной поляризации хиральность, индуцированная в молекулах, изначально находившихся на разных вращательных подуровнях, будет иметь разные знаки, и рацемичность среды в целом может сохраняться. Тогда нарушение ортогональности, приводящее к перераспределению вкладов в полную хиральность разных вращательных подуровней, может улучшить условия её возбуждения. Похожая ситуация описана в [20], где рассматривалась влия-

ние упругой и неупругой релаксации на процесс лазерного асимметричного синтеза (на примере преориентированных молекул). В этой работе было продемонстрировано, что в случае неоптимального воздействия процессы релаксации могут существенно *увеличить* выход заданного энантиомера за счёт перераспределения вероятностей реализации различных последовательностей дипольных переходов.

5.2.3 Сценарии асимметричного синтеза в макрообъёме

Лазерный асимметричный синтез, как было показано в разделе 3, связан с необходимостью когерентного воздействия импульсов с некопланарной поляризационной конфигурацией. Такая поляризационная конфигурация может быть получена лишь при непараллельных направлениях распространения возбуждающих импульсов. Последнее обстоятельство приводит к определённым трудностям в обеспечении надлежащих соотношений между фазами импульсов в объёме с размерами больше длины волны.

Пусть имеется двухфотонный переход $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$ между состояниями $|1\rangle$ и $|3\rangle$ с близкими значениями энергии (разные вращательные подуровни одного колебательно-вращательного состояния и т. п.), происходящий с изменением симметрии торсионного состояния. Тогда этот переход может быть осуществлён с использованием только одного квазиимпульса. При этом фаза воздействующего поля найдёт отражение в конечном состоянии в матричных элементах $\langle 1 | \hat{\rho} | 3 \rangle$ и $\langle 3 | \hat{\rho} | 1 \rangle$ лишь в членах, обусловленных различием в энергиях между состояниями $|1\rangle$ и $|3\rangle$, т. е. играет роль малой поправки. Поэтому, если в цепочку переходов, связывающую уровни в хиральном дублете, включить подобный двухфотонный переход, то при некопланарной конфигурации матричных элементов однофотонных переходов, составляющих этот двухфотонный переход (это условие является следствием критериев III и V раздела 4.2), можно построить схему индуцирования хиральности, в которой все воздействующие импульсы сгруппированы в два пересекающихся под некоторым не равным нулю углом пучка, причём результат воздействия не будет зависеть от фазовых характеристик 1-го пучка, возбуждающего указанный двухфотонный переход. В этой схеме условия фазового согласования для индуцирования хиральности определённого знака будут удовлетворяться на расстояниях, определяемых дисперсией фазовых и групповых скоростей составляющих 2-го пучка и указанными поправками. Таким образом, становится возможным индуцирование хи-

ральности нужного знака в макроскопическом объёме, содержащем большое число молекул.

Лазерный асимметричный синтез энантимеров молекул H_2O_2 может быть реализован в макроскопическом объёме путём реализации следующей модифицированной на основе вышеизложенной идеи схемы индуцирования хиральности:

Схема 2:

	1 пучок, распространяющийся вдоль оси x	2 пучок, распространяющийся вдоль оси z		
№ импульса в порядке следования	1	2	3	4
приблизительная частота [$3 \cdot 10^{10} c^{-1}$]	1275	3610	2213	1396
поляризация импульсов (в с-ме $\{x, y, z\}$)	$\{0, n_{1y}, \sqrt{1-n_{1y}^2}\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{1, 0, 0\}$
колебательные переходы (см. табл.2). В скобках указаны “паразитные” переходы	4а, 4б	1 2а,2б	5	3

Под воздействием лазерных импульсов осуществляется цепочка переходов, показанная на рис. 13б. Так же как и в схеме 1, после воздействия последнего импульса степень хиральности молекул в колебательных состояниях ν_0 и ν_2 становится отличной от нуля. Параметры импульсов выбираются таким образом, чтобы 1-й импульс преимущественно вызывал изменение вращательно-торсионного состояния молекул, посредством двухфотонных переходов через уровень ν_6 , а для 2-го импульса, “паразитное” дефазирова-

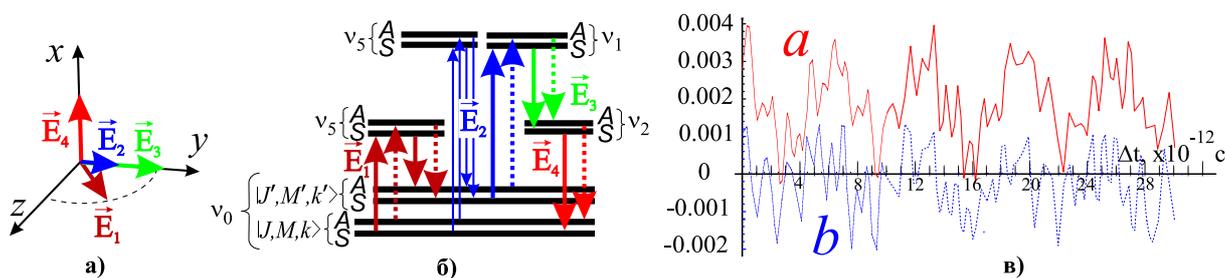


Рис. 13: Поляризационная конфигурация импульсов (а) и цепочки возбуждаемых колебательно-вращательных переходов (б) в схеме 2 (сплошные и пунктирные стрелки изображают две различные цепочки). Тонкими стрелками показаны основные “паразитные” переходы. На графике (в) показана зависимость коэффициентов a и b уравнения (5.10) от временной задержки Δt между пучками.

ющее взаимодействие с подуровнем ν_5 подавлялось, и основным его воздействием являлись переходы $\nu_0 \Leftrightarrow \nu_1$. При этих условиях в пренебрежении отстройками, “паразитными” взаимодействиями и дисперсией фазовых скоростей фаза осцилляций хиральности, отсчитываемая относительно момента окончания 4-го импульса, определяется как

$$\begin{aligned} \varphi \simeq & \Delta\varphi_0 + (\omega_1\tau - \vec{k}_1\vec{r} + \varphi_1) - (\omega_1\tau - \vec{k}_1\vec{r} + \varphi_1) + (\vec{k}_2\vec{r} + \varphi_2) + (\vec{k}_3\vec{r} + \varphi_3) - (\vec{k}_4\vec{r} + \varphi_4) = \\ & \Delta\varphi_0 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + (\vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\vec{r} = \Delta\varphi_0 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \frac{\omega_2 + \omega_3 - \omega_4}{c}z = \Delta\varphi_0 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 \end{aligned} \quad (5.9)$$

Здесь ω_j , \vec{k}_j и φ_j — частота, волновой вектор и фаза j -го импульса, $\tau > 0$ — относительная задержка между временем прихода в точку \vec{r} расположения молекулы импульсов 1-го и 2-го пучка (как и раньше, импульсы считаем неперекрывающимися), $\Delta\varphi_0$ — нормировочная константа. Таким образом, φ , а следовательно, и знак степени хиральности, индуцируемой сразу после прохождения последнего импульса 2-го пучка перестаёт зависеть от временной задержки между пучками для достаточно широкого диапазона временных задержек между пучками. Этот факт иллюстрирует рис 13в, показана зависимость коэффициентов a и b в формуле

$$\chi(\nu_2) = a \cos(2\pi\tilde{\nu}_2 t) + b \sin(2\pi\tilde{\nu}_2 t), \quad (5.10)$$

описывающей осцилляции хиральности молекул, находящихся в колебательном состоянии ν_2 (за нулевой момент времени принимается момент окончания последнего воздействующего импульса) как функции временной задержки Δt между импульсами 1-го и 2-го пучка. Видно, что знак a не зависит от задержек Δt , которые могут достигать $3 \cdot 10^{-11}$ с. Поэтому размеры активной среды в случае слабой дисперсии могут достигать нескольких сантиметров.

Расчёт оптимальных параметров импульсов схемы 2, проведённый с использованием модели симметричного волчка (рассматривались 35 вращательных подуровней с $J < 3$ каждого колебательного уровня) с учётом отстроек для неперекрывающихся импульсов прямоугольной формы для нормальных начальных условий, привёл к следующим результатам:

параметр	импульс			
	1	2	3	4
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) [см ⁻¹]	1284.85 (10); $n_{1y}=0.69$	3615.6 (1.7)	2208.2 (-9.6)	1407.4 (10.3)
длительность [10 ⁻¹³ с]	10.5	7.7	9.7	9.5
$\frac{A_i}{2}$ [10 ⁹ $\frac{В}{М}$]	1	1	10	1

При выборе амплитуд импульсов мы по-прежнему учитывали ограничения, связанные с возрастанием роли нерезонансных процессов при больших напряжённостях полей. Приведённым параметрам соответствует амплитудное значение степени хиральности 10^{-2} . Это значение заметно меньше, чем при использовании схемы 1, т. к. вклад “паразитных” переходов даже для оптимальных импульсов весьма велик.

При использовании схемы 2 в силу однородного пространственного распределения фотоиндуцированной степени хиральности появляется возможность детектирования хиральности с помощью измерения угла поворота плоскости поляризации пробной волны, представляющей собой дополнительный 5-й импульс 2-го пучка (см рис. 14), возбуждающий высшую колебательную моду (расчёт проводился для импульса, резонансного возбуждению 2-й колебательной моды ν_2), с использованием активной среды длиной до нескольких сантиметров. При концентрации молекул $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, длине активной среды 10 см в приближении заданного поля оценка для угла поворота даёт величину $\sim 2''$. При этом необходимо особо отметить, что в расчётах было сделано очень грубое допущение об отсутствии дисперсии скоростей импульсов, что могло привести к значительно

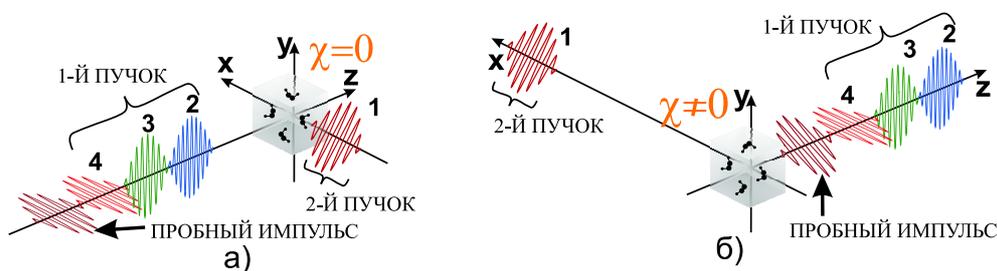


Рис. 14: Индуцирование и детектирование хиральности в макроскопическом объёме по схеме 2. Конфигурация лазерных импульсов до (а) и после (б) взаимодействия с хиральными молекулами.

завышенной оценке. Ясно, что предложенный способ контроля хиральности применительно к молекулам H_2O_2 должен встретить большие трудности в экспериментальной реализации.

Более перспективным с точки зрения возможности проведения эксперимента представляется другой подход к управлению хиральностью, упрощающий детектирование результатов лазерного воздействия. В схеме 2 предполагалось индуцировать хиральность таким образом, чтобы пробная волна в любой момент времени взаимодействовала с хиральностью определённого знака (чтобы её плоскость поляризации поворачивалась всё время в одну сторону). Теперь мы не будем к этому стремиться. В новом подходе нас будет интересовать значение хиральности не после прохождения импульсов 2-го пучка, а через определённый интервал времени (превышающий суммарное время взаимодействия импульсов обоих пучков с молекулой), отсчитываемый от момента прихода импульса первого пучка. При этом требуется, чтобы это значение как можно меньше зависело от момента прихода импульсов 2-го пучка. Данному условию удовлетворяет схема 3, построенная на основе той же цепочки переходов, что была использована в схеме 1 (рис. 10):

Схема 3:

	первый пучок, распространяющийся вдоль оси z		второй пучок, распространяющийся вдоль оси x
	1	2	3
№ импульса в порядке следования	1	2	3
приблизительная частота [$3 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$]	3610	2213	1396
поляризация импульсов (в с-ме $\{x, y, z\}$)	{1, 0, 0}	{0, 1, 0}	{0, 0, 1}
типы возбуждаемых колебательных переходов (см. табл. 2)	1, 2а, 2б	5	3

Для данной схемы выдвинутое требование выполняется для временных задержек более $3 \cdot 10^{-11}$ с. Это подтверждается рис. 15в, на котором показана зависимость от временной задержки между пучками коэффициентов a и b , характеризующих амплитуду и фазу осцилляций хиральности в формуле (5.10), в которой, в отличие от предыдущего рассмотрения, за нулевой момент времени $t = 0$ принимается момент прихода 1-го импульса.

Идея подхода заключается в следующем: при выполнении указанного требования результатом воздействия импульсов будет возбуждение динамической хиральности, ос-

цилляции которой для молекул в основном колебательном состоянии ν_0 в точке \vec{r} описываются следующей формулой:

$$\chi_{\nu_0} = \cos(2\pi\tilde{\nu}_{\nu_0}t - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)\vec{r} + \varphi_1) \quad (5.11)$$

Здесь \vec{k}_j — волновой вектор j -го импульса, $1/\tilde{\nu}_{\nu_0}$ — время туннелирования между торсионными состояниями в основном колебательном состоянии, φ_1 — нормировочная фаза (не зависит от \vec{r} и t). Из (5.11) следует, что распределение степеней хиральности молекул по объёму в каждый момент времени имеет вид пространственной решётки. Вследствие взаимодействия со средой, в которой произошло индуцирование хиральности, хвоста 3-го импульса, поляризованного вдоль оси z , в молекулах возбуждается квадрупольный момент вдоль оси y , фаза которого определяется выражением

$$\begin{aligned} \varphi_Q &= \cos(\omega_3 t - \vec{k}_3 \vec{r} + \varphi_3) \cos(2\pi\tilde{\nu}_{\nu_0} t - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)\vec{r} + \varphi_1) = \\ &= \cos((\omega_3 + 2\pi\tilde{\nu}_{\nu_0})t - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{r} + \varphi_2) + \dots, \end{aligned} \quad (5.11)$$

где φ_3 и φ_2 — нормировочные фазы. В связи с тем, что ω_3 более чем на 2 порядка превышает величину $2\pi\tilde{\nu}_{\nu_0}$, можно добиться синхронизма осцилляций квадрупольного момента для выполнения условий возникновения распространяющегося в направлении близком к направлению оси z и поляризованного вдоль оси y сигнального импульса отклика на частоте $\omega_{signal} = \omega_3 + 2\pi\tilde{\nu}_{\nu_0}$ (см. рис. 15а,б) при помощи небольшой непараллельно-

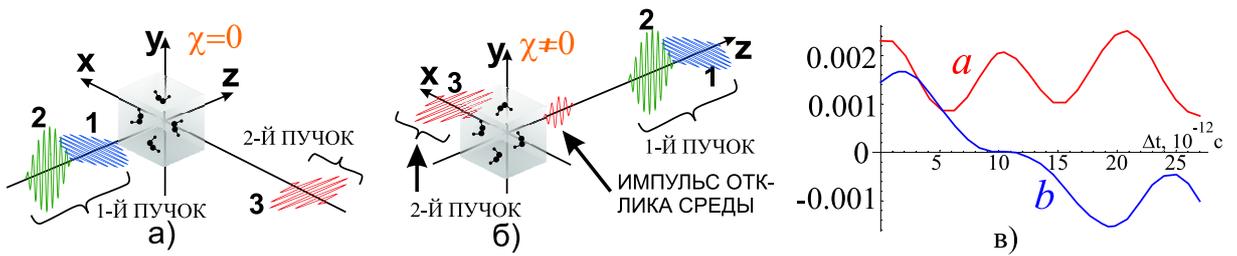


Рис. 15: Индуцирование и детектирование хиральности в макроскопическом объёме по схеме 2. Конфигурация лазерных импульсов до (а) и после (б) взаимодействия с хиральными молекулами. На графике (в) показана зависимость коэффициентов a и b уравнения (5.10) от временной задержки Δt между импульсами 1-го и 2-го пучка.

сти (порядка 0.05 рад) распространения 1-го и 2-го импульсов, либо заменой 3-го импульса парой импульсов одинаковой частоты, волновые векторы которых направлены под небольшим углом друг к другу. Последний метод более предпочтителен, т. к. позволяет компенсировать без нарушения указанного выше требования большие расстройки, которые могут возникнуть из-за наличия дисперсии. В феноменологической теории появление сигнального импульса можно интерпретировать как возбуждение волны на разностной частоте $\sim (\omega_1 - \omega_2)$ 1-го и 2-го импульсов, обусловленное появлением восприимчивостей чётных порядков из-за нарушения симметрии среды по отношению к инверсии за счёт индуцирования хиральности, но физически более адекватным представляется описание процесса как антистоксова рассеяния 3-го импульса на бегущей пространственной решётке хиральностей.

По существу, данная схема является просто модификацией схемы 1, с указанием направлений распространения импульсов. Поэтому значения оптимальных для индуцирования хиральности параметров импульсов совпадают с рассчитанными для схемы 1, которые были приведены в таблице на стр. 38. При этом, однако, следует учесть, что эти расчёты сделаны для допустимых амплитуд импульсов, поэтому слабый сигнальный импульс может оказаться необнаружимым на фоне шумов. Поэтому для большей уверенности в справедливости оценок приведём расчёт при меньших амплитудных значениях напряжённостей импульсов:

параметр	импульс		
	1	2	3
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) [см ⁻¹]	3613 (-1)	2202.3 (-12.5)	1410.6 (13.5)
длительность [10 ⁻¹² с]	5.6	4.9	7.5
$\frac{A_i}{2}$ [10 ⁸ В/М]	1	10	1

Для таких параметрах имеем амплитудное значение осцилляций хиральности $\chi_0 \simeq 0.005$. При поперечных размерах области взаимодействия обоих импульсов со средой ~ 1 мм, концентрации молекул $n = 10^{19}$ см⁻³, что соответствует концентрации молекул Н₂О₂ в насыщенных парах при н. у., на хвосте 3-го импульса происходит образование сигнального импульса с амплитудой напряжённости на выходе из области лазерного воздействия $\sim 0.5 \frac{\text{В}}{\text{М}}$, который может быть зарегистрирован. Кроме ортогональности распро-

странения имеющих близкие частоты 3-го и сигнального импульсов, что облегчает обнаружение последнего, к достоинствам подхода можно отнести отсутствие необходимости фазового согласования между импульсами, поскольку фазовые соотношения между импульсами влияют лишь на фазу сигнальной волны (через фазу хиральной решётки), но не на её амплитуду.

В качестве заключительного замечания отметим, что схемы, аналогичные предложенным для молекулы H_2O_2 , могут быть построены и для других простейших молекул с малым дублетным расщеплением хиральных подуровней. Практический интерес, прежде всего, представляют молекулы с относительно большим временем туннелирования между хиральными состояниями (т. е. высоким потенциальным барьером между $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояниями). Для индуцирования хиральности в этих молекулах наиболее целесообразным представляется использовать схемы, аналогичные схеме 2. Поскольку преобразование хиральности происходит в молекулах, находившихся перед приходом воздействующих импульсов на небольшом количестве вращательных подуровней с малым J , наиболее эффективным при индуцировании хиральности в макрообъёме представляется использование последовательностей реализаций схем типа схемы 2, разделённых промежутками времени, определяемыми временем теплового перераспределения молекул по вращательным подуровням за счёт столкновений. При этом каждая последующая реализация индуцирует хиральность преимущественно в новой группе молекул. К сожалению, использовать такой подход для молекул H_2O_2 нельзя, т. к. из-за малой высоты потенциального барьера между $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояниями тепловые столкновения быстро разрушают хиральные состояния, а за одну реализацию достигается очень слабый эффект индуцирования хиральности, и зарегистрировать его с помощью детектирования гиротропного воздействия на пробный импульс представляется проблематичным (см. стр. 43).

6 Основные результаты работы

- Для простейших хиральных молекул с малым дублетным расщеплением хиральных подуровней исследованы принципы асимметричного синтеза энантиомеров из рацемической смеси посредством возбуждения цепочки дипольных переходов ко-

роткими лазерными импульсами без предварительной ориентации молекул. Выявлены общие критерии, которым должны удовлетворять параметры возбуждающих импульсов и цепочка дипольных переходов.

- Проанализированы способы редуцированного описания динамики взаимодействия молекулы H_2O_2 с лазерным полем при анализе процессов возбуждения хиральности.
- Разработана простейшая схема индуцирования хиральности в молекуле H_2O_2 . С помощью предложенного упрощённого способа описания динамики для этой схемы получены аналитические формулы, характеризующие индуцирование хиральности для модельных начальных условий. Исследованы границы применимости упрощённого описания, выявлена роль вращений молекулы в процессе возбуждения хиральности. Показана достаточно высокая эффективность схемы в случае “вымороженных” вращательных степеней свободы молекул.
- Разработаны схемы индуцирования и детектирования хиральности в насыщенных парах H_2O_2 при нормальных условиях. Каждая из схем проанализирована, получены численные оценки для индуцируемой хиральности и для величины детектируемого сигнала отклика среды.

7 Выводы

Наиболее общим результатом работы являются сформулированные в разделе 3 критерии создания нерацемичности. Благодаря тому, что рассмотрение принципов лазерного асимметричного синтеза в разделе 3 проводилось при достаточно общих предположениях о структуре и динамических свойствах молекул, полученные результаты могут быть использованы при разработке схем индуцирования хиральности для широкого класса молекул, обладающих как динамической, так и стабильной хиральностью.

Предложенные в данной работе схемы управления хиральностью молекул H_2O_2 демонстрируют, что изначально равноправный учёт в гамильтониане взаимодействия с полем колебаний и вращений позволяет с пользой включить последние в процесс индуцирования хиральности, уменьшив тем самым влияние вращательной дефазировки. Пред-

ложенные схемы работоспособны при отсутствии преориентации молекул именно благодаря наличию вращательной структуры колебательных уровней, более того, именно благодаря наличию вращательной структуры удалось построить схемы, пригодные для индуцирования хиральности в макроскопическом объёме.

В соответствии со полученными оценками для величины регистрируемого сигнала вполне можно надеяться на обнаружение эффекта индуцирования хиральности в насыщенных парах H_2O_2 при нормальных условиях при проведении эксперимента по схеме 3. Однако всё же наиболее эффективным является управление хиральностью при нулевой вращательной температуре молекул в смеси, при котором может быть достигнут более чем 10%-го относительный избыток одного из энантиомеров H_2O_2 . Экспериментально такая ситуация может быть реализована в молекулярной сверхзвуковой струе.

8 Список литературы

1. *Hund F.* // Z. Phys. 1927. **43**, P. 805.
2. *Гришанин Б. А., Задков В. Н.* // ЖЭТФ. 1999. **89**. № 4, с 669.
3. *Shao J., Hänggi P.* // J. Chem. Phys. 1997 **107**. N. 23, P. 9935.
4. *Salam A., Meath W. J.* // Chem. Phys. Lett. 1997. **106**, N 18. P. 7865.
5. *González L., Hoki K., Kröner D. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. **113**, N. 24, P. 11134.
6. *Leal A. S., Kröner D., González L.* // Eur. Phys. J. D. 2001. **14**, P. 185.
7. *Hoki K., Ohtsuki Y., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 2001. **114**. N 4, P. 1575.
8. *Sugawara M., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 1993, **100**, 8, P. 5646.
9. *Ohtsuki Y., Kono H., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 1998. **109** N. 21, P. 9318.
10. *Shapiro M., Frishman E., Brumer P.* // Phys. Rev. Lett. 2000. **84** N. 8, P. 1669.
11. *González L., Kröner D., Sola I. R.* // J. Chem. Phys. 2001. **115**. N. 6, P. 2519.
12. *Hoki K., González L., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 2002. **116**. N. 6, P. 2433.
13. *Ohta Y., Hoki K., Fujimura Y.* // J. Chem. Phys. 2002. **116**. N. 27, P. 7509.
14. *Hoki K., González L., Y. Fujimura* // J. Chem. Phys. 2002. **116**. N. 20, P. 8799.
15. *Bergmann K., Theuer H., Shore B. W.* // Rev. Mod. Phys. 1998. **70**. N. 3, P. 1003.

16. *Malinovsky V. S., Tannor D. J.* // Phys. Rev. A. 1997. **56**. N. 6, P. 4929.
17. *Бычков С. С., Гришанин Б. А., Задков В. Н.* // ЖЭТФ. 2001. **116**, 1, № 7, с. 31.
18. *Brumer P., Frishman E., Shapiro M.* // Phys. Rev. A. 2001. **65**, P. 015401.
19. *Frishman E., Shapiro M., Gerbasi D. et al.* // J. Chem. Phys. 2003. **119**. N. 14, P. 7238.
20. *Frishman E., Shapiro M., Brumer P.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. **37** P. 2811.
21. *Král P., Shapiro M.* // Phys. Rev. Lett. 2001. **87**, N. 18, P. 183002.
22. *Král P., Thanopoulos I., Shapiro M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. **90**. N. 3, P. 033001.
23. *Thanopoulos I., Král P., Shapiro M.* // J. Chem. Phys. 2003. **119**, N. 10, P. 5105.
24. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул – М.: Изд-во ин. лит., 1949.
25. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* – М.: Наука, 1989.
26. *Vladimirova J., Grishanin B., Zhdanov D. et al.* // –Novosibirsk, Digest of IV International Symposium on Modern Problems of Laser Physics, 2004, p.281)
27. *Владимирова Ю. В., Гришанин Б. А., Жданов Д. В. и др.* // Вестн. Моск. ун-та, сер. 3 физика и астрономия. 2005. в печати.
28. *Koput J., Carter S., Handy N. C.* // J. Chem. Phys. 2001. **115**, P 18.
29. *Тюлин В. И., Бачи-Том П. А. Л., Матвеев В. К.* // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2 химия. 1998. **39** № 2, с. 75.