

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

кафедра общей физики и волновых процессов

Роль вращательной симметрии при фотовозбуждении нерацемической смеси в парах перекиси водорода и ее изотопмера H_2O_2

Дипломная работа

студента 625 группы

Бычкова С.С

"Допущен к защите"

" " января 2001 г.

зав. кафедрой ОФ и ВП

проф. Макаров В. А.

Научный руководитель

к. ф.-м. н., доцент

Гришанин Б. А.

Москва 2001

Аннотация

В дипломной работе изучаются возможности лазерного управления хиральным состоянием молекул в изначально рацемической смеси для случая изотропных сред. Показано, что для реализации такого управления в отсутствие эффективных механизмов ориентации молекул лазерным полем необходимо использование некомпланарной поляризационной конфигурации лазерного поля, в то время как в случае компланарных конфигураций среда сохраняет рацемический характер. На примере простейших хиральных молекул перекиси водорода и ее изотомера НООД продемонстрирована возможность преобразования рацемической смеси в нерацемическую с помощью возбуждения рамановской накачкой когерентной суперпозиции симметричного и антисимметричного состояний по торсионному углу. Показано, что при этом рождается сигнал НОА-КАРС, обусловленный рассеянием одной из волн рамановской накачки на стоячей волне гирации. Анализируются возможности наблюдения сигнала НОА-КАРС для регистрации наведенного лазерным полем нерацемического состояния смеси. Проведен количественный анализ преимуществ использования в качестве активной среды паров НООД по сравнению с парами перекиси водорода.

Содержание

1 Введение	4
1.1 Обзор литературы	4
1.2 Цель работы и постановка задачи	7
2 Роль вращательной симметрии при лазерном управлении хиральностью	8
2.1 Свойства фотоиндуцированной динамики изотропных хиральных сред	8
2.2 Понятия динамической и стабильной хиральности	12
3 Фотовозбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD	14
3.1 Свободная динамика H_2O_2 и HOOD	14
3.2 Вектор гирации как индикатор нерацемичности смеси в парах H_2O_2 и HOOD	17
3.3 Нерезонансное рамановское возбуждение динамической хиральности	20
3.4 Резонансное рамановское возбуждение динамической хиральности	24
4 Детектирование динамической хиральности на основе НОА-КАРС	27
4.1 Расчет интенсивности сигнала НОА-КАРС при фотовозбуждении динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD	27
4.2 Дискриминация сигнала НОА-КАРС	29
4.3 Численные оценки и обсуждение результатов	30
5 Сводка основных результатов	31
6 Выводы	32

1 Введение

1.1 Обзор литературы

На протяжении последних 150 лет после открытия Луи Пастером хиральности важнейших биоорганических молекул интерес к ним в научных кругах не иссякает. На сегодняшний день две проблемы, связанные с хиральными молекулами, вызывают особый интерес. Одна из них — феномен нарушения зеркальной симметрии в биоорганическом мире, который заключается в том, что Природа с завидным постоянством выбирает только один тип энантиомеров, хотя энергетически левозакрученный и правозакрученный (соответственно, *Levo*- и *Dextro*-) энантиомеры эквивалентны. Еще на заре развития квантовой механики Хунд выдвинул гипотезу, по которой любая хиральная молекула в основном электронном состоянии рассматривалась как квантовая система с характерным симметричным двухъямным потенциалом по одной или нескольким обобщенным координатам ядерной конфигурации молекулы [1], однако, такая теория не объясняет, а, наоборот, опровергает нарушение зеркальной симметрии (парадокс Хунда) в биоорганическом мире. Модель Хунда для объяснения хиральности приложима к неорганическим хиральным молекулам и подробно изложена в п. 3. К настоящему времени было выдвинуто немало гипотез решения парадокса Хунда, среди которых можно выделить два наиболее реалистичных направления решения. К ним относится, во-первых, направление, в рамках которого рассматривается воздействие асимметрического фактора (например, влияние слабых взаимодействий [2]–[4]), приводящего в процессе эволюционного накопления к дискриминации только одного типа зеркальных изомеров. Во-вторых, это гипотеза, связанная не с внешним асимметрическим воздействием, а с самоорганизацией хиральности в изначально рацемической смеси [5]. Однако, анализ этих направлений решения парадокса Хунда, проведенный в обзоре [6], [7] указывает на их недостаточность.

Другая проблема связана с поиском возможностей управления хиральными состояниями молекул. В последнее время активно обсуждается применение для этой цели воздействия лазерными импульсами. Ожидается, что развитие оптических методов управления хиральностью будет иметь большое значение не только для изучения фундаментальных свойств хиральных молекул, но и для практических приложений в химии и медицине. В частности, одним из таких перспективных методов управления хиральностью является использование лазерного излучения в реакциях, в ходе которых исходная рацемическая смесь *L*- и *D*-энантиомеров преобразуется в нерацемическую в результате лазерного воздействия на состояние промежуточного нестабильного энантиомера. Последний до распада подвергается действию коротких лазерных импульсов и за счет них преобразуется в свой зеркальный антипод направленным образом (рис.1). Такой механизм преобразования рацемической смеси в химии известен под названием AAS (*Absolute Asymmetric Synthesis* — абсолютный асимметричный синтез) [8].

На сегодняшний день представляется реальным осуществить управление хиральностью лазерным полем в случае относительно простых молекул. При этом оказывается, что в подавляющем большинстве случаев ансамбль таких молекул образует рацемическую смесь, которая содержит равное количество правых и левых энантиомеров. В этом случае проблема управления хиральностью сводится к преобразованию рацемической смеси в нерацемическую. Существуют два подхода к решению данной проблемы. Один из них состоит в *селекции* энантиомеров одного типа без изменения их ядерной конфигурации (сценарий лазерного селективного селективования энантиомеров в рацемической смеси). Такой механизм был предложен в [9], где была показана возможность дерацемизации смеси с помощью циркулярно поляризованного лазерного излучения с неравномерным распределением интенсивности по сечению пучка. Другой подход основан на фотоиндуцированном синтезе энантиомеров одного типа из энантиомеров другого типа (т. н. схема *лазерной дистилляции* рацемической смеси). Общая идея, объединяющая схемы [10]–[15] лазерной дистилляции рацемической смеси, заключается в реализации такого механизма взаимодействия лазерного поля с рацемической смесью, при котором фотоиндуцированная динамика *L*-энантиомера отлична от динамики *D*-энантиомера. В частности, предлагалось получить преобладание одного энантиомера над другим при взаимодействии рацемической смеси с циркулярно поляризованным светом [10], [11]. Однако, оценки для процентного соотношения энантиомеров в этом случае дают неутешительный для экспериментального осуществления результат — разница составляет лишь $10^{-6}\%$. В [14] предложена схема преобразования рацемической смеси алкалоидных молекул. Для хиральных молекул H_2POSH , у которых время туннелирования между зеркальными изомерами $T_{tun} \sim 630$ пс, предлагалась схема возбуждения эллиптически поляризованными импульсами с длительностью $\tau \sim 60$ пс [15]. Во всех приведенных моделях считалось, что в

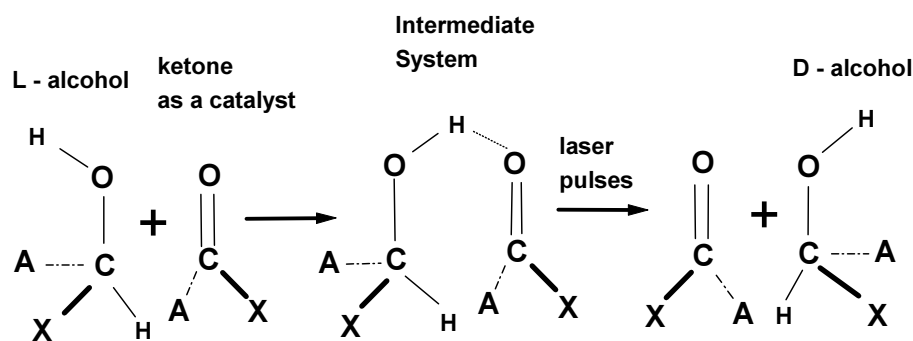


Рис. 1: Механизм преобразования рацемической смеси через химические реакции. *L*-энантиомер исходного реагента (алкалоид) при взаимодействии с катализатором (кетон) образует промежуточный нестабильный *L*-энантиомер, который под действием лазерного излучения распадается с образованием *D*-энантиомера исходного реагента. Для *D*-энантиомера аналогичный цикл невозможен.

основном электронном состоянии молекула обладает характерным симметричным двухъямным потенциалом по реакционной координате, и фотоиндуцированная динамика полагалась одномерной. Причем все нерреакционные координаты считались фиксированными.

На данной ступени развития методов управления хиральностью лазерными импульсами фактически не исследованы следующие фундаментальные трудности, мешающие эффективной реализации предложенных схем [10]–[15] в эксперименте. Первая трудность экспериментальной реализации заключается в том, что взаимодействие коротких лазерных импульсов с хиральными молекулами приводит к возбуждению многих степеней свободы молекулы помимо реакционных. Такое перераспределение энергии импульсов по многим степеням свободы естественно приводит к исчезновению эффекта. Перераспределением энергии импульсов по многим степеням свободы можно пренебречь тогда, когда мы имеем дело с относительно простыми молекулами. Поскольку такие молекулы образуют рацемическую смесь, то управление хиральностью в этом случае сводится к преобразованию рацемической смеси в нерацемическую. Однако, здесь мы сталкиваемся с другой проблемой. Она связана с тем, что в изотропной среде вращательная симметрия хиральных молекул, хотя и не влияет на распределение по *L*- и *D*-конфигурациям, тем не менее, "маскирует" различие между гамильтонианами взаимодействия с полем *L*- и *D*-конфигураций. Этот деструктивный механизм может полностью подавить процесс лазерной дистилляции. В дипломной работе исследуются условия, при которых такая "маскировка" снимается.

Следует отметить, что на данной стадии исследования проблемы лазерного управления хиральностью общепринятая терминология и набор ключевых физических переменных, в рамках которых анализируются фотоиндуцированные процессы в хиральной молекуле, пока окончательно не определились. Выполненный в дипломной работе анализ конкретных схем лазерной дистилляции нерацемической смеси простейших хиральных молекул перекиси водорода или ее изотомера НООД позволяет выявить ряд новых понятий и фундаментальных переменных, которые должны быть эффективны и для случая более сложных систем.

1.2 Цель работы и постановка задачи

Целью дипломной работы являлось изучение свойств фотоиндуцированной динамики изотропных хиральных сред на примере возбуждения нерацемической смеси в парах простейших хиральных молекул перекиси водорода и ее изотопомера HOOD на основе НОА-КАРС.

В общем виде задача дипломной работы ставилась следующим образом. Требовалось рассчитать динамику хиральной молекулы под действием лазерного поля накачки и на основе данного анализа предложить экспериментально реализуемые схемы накачки, определив соответствующие требования к параметрам лазерного возбуждения, обеспечивающим эффект лазерной дистилляции рацемической смеси хиральных молекул.

В дипломной работе решаются следующие задачи:

1. Вводятся общие определения, адекватно описывающие хиральные состояния молекул в ансамбле при действии лазерного поля (пп. 2.1, пп. 3.2).
2. Выявляется фундаментальная роль вращательной симметрии в схемах лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси (пп. 2.1).
3. Анализируются схемы фотовозбуждения динамической хиральности в парах молекул H_2O_2 и ее изотопомера HOOD при комнатных температурах и атмосферном давлении (пп. 3.3, пп. 3.4).
4. Рассчитываются схемы детектирования динамической хиральности, индуцированной в парах H_2O_2 и HOOD (п. 4).

2 Роль вращательной симметрии при лазерном управлении хиральностью

При рассмотрении таких сред, как, например, пары или жидкости, отсутствует выделенное направление в ориентации молекул. Это делает необходимым учет изотропного распределения молекул по возможным ориентациям, которое существенно усложняет проблему лазерного управления хиральностью. В данном разделе рассматриваются общие особенности фотоиндуцированной динамики изотропных сред (пп. 2.1) и их специфика для молекул с хиральностью стабильного и динамического типа (пп. 2.2).

2.1 Свойства фотоиндуцированной динамики изотропных хиральных сред

Основной физически измеряемой величиной при управлении хиральностью лазерным полем \mathbf{E} является безразмерная величина, описывающая в процентном соотношении избыток L -энантиомеров в ансамбле хиральных молекул, — *степень хиральности* χ . В квантовомеханическом представлении ей соответствует *оператор хиральности*

$$\hat{\chi} = |L\rangle\langle L| - |D\rangle\langle D|, \quad (1)$$

где кет-векторы $|L\rangle$, $|D\rangle$ обозначают основные электронно-колебательные состояния для L - и D -энантиомеров соответственно. Собственными векторами $\hat{\chi}$ являются $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояния, а собственными значениями — ± 1 . В матричном представлении $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояний оператор хиральности является матрицей Паули $\hat{\sigma}_z$. Общие алгоритмы построения оператора степени хиральности в координатном представлении для произвольной хиральной молекулы можно найти в работах [16], [17]. В них показано, что $\hat{\chi}$ является псевдоскаляром, т. е. $\hat{R}^{-1}\hat{\chi}\hat{R} = -\hat{\chi}$, где \hat{R} — оператор инверсии, соответствующий отражению радиус-вектора $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ всех координат электронов и ядер относительно центра инверсии молекулы в естественной системе координат. В частном случае простейших хиральных молекул H_2O_2 и HOOD $\hat{\chi}$ выражается через координаты ядер очевидным образом: т. к. единичные векторы $\hat{n}_{\text{OO}}, \hat{n}_{\text{OH}}, \hat{n}_{\text{OD}}$ образуют правую и левую тройку векторов в $|D\rangle$ и $|L\rangle$ состояниях соответственно, то $\hat{\chi} = \hat{n}_{\text{OO}} \cdot [\hat{n}_{\text{OD}} \times \hat{n}_{\text{OH}}]$ (рис. 2). Векторы $\hat{n}_{\text{OO}}, \hat{n}_{\text{OH}}, \hat{n}_{\text{OD}}$ являются операторами, т. к. в координатном представлении зависят от хиральной координаты, торсионного угла θ . Выявление роли вращательной симметрии в схемах управления хиральностью лазерным полем выполним в простейшем случае, когда в свободном состоянии вращательное движение хиральной молекулы является независимым от электронно-колебательного. Тогда равновесное состояние свободной хиральной среды описывается матрицей плотности, имеющей вид прямого произведения соответствующей

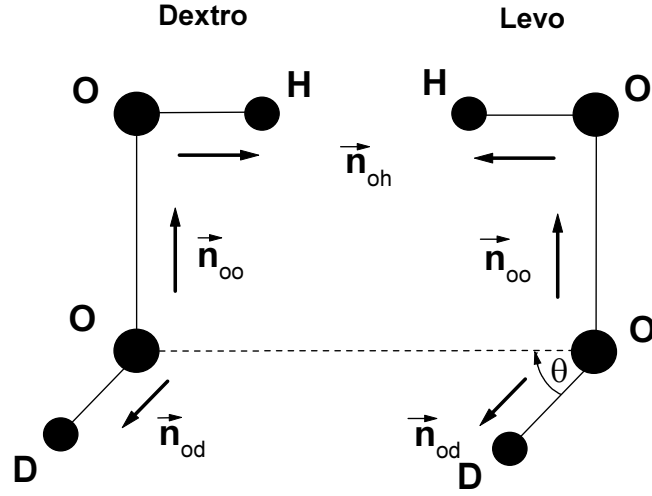


Рис. 2: Хиральные состояния молекулы HOOD $|L\rangle$ и $|D\rangle$ геометрически соответствуют такому расположению ядер, при котором единичные векторы \vec{n}_{OO} , \vec{n}_{OH} , \vec{n}_{OD} образуют левую и правую тройку векторов.

щих парциальных матриц плотности:

$$\hat{\rho}_0 = \left(n_L^{(0)} |L\rangle\langle L| + n_D^{(0)} |D\rangle\langle D| \right) \otimes \hat{\rho}_O^{(0)},$$

где $n_L^{(0)}$, $n_D^{(0)}$ — начальные населенности $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояний соответственно, совпадающие в случае рацемической смеси: $n_L^{(0)} = n_D^{(0)} = 1/2$, $\hat{\rho}_O^{(0)}$ — матрица плотности свободного вращательного движения молекулы по углам Эйлера \vec{O} . Степень хиральности в этом случае выражается через квантовомеханическое усреднение оператора хиральности $\hat{\chi}$ следующим образом:

$$\chi = \text{Tr} (\hat{\chi} \otimes \hat{I}) \mathcal{S}_I(\mathbf{E}) \hat{\rho}_0 \quad (2)$$

где $\mathcal{S}_I(\mathbf{E})$ — супероператор перехода, описывающий в представлении взаимодействия изменение матрицы плотности при фиксированных углах Эйлера \vec{O} за счет фотоиндуцированной динамики хиральной среды, \hat{I} — единичный оператор в гильбертовом пространстве вращательных состояний.

Для изучения качественных особенностей фотоиндуцированной динамики хиральной среды целесообразно выразить степень хиральности через вероятности фотоиндуцированных переходов $p(L|\mathbf{E})$, $p(D|\mathbf{E})$ в $|L\rangle$ и $|D\rangle$ состояния молекулы соответственно после действия лазерных импульсов:

$$\begin{aligned} \chi &= p(L|\mathbf{E}) - p(D|\mathbf{E}), \\ p(L|\mathbf{E}) &= S_{LL}(\mathbf{E})n_L^{(0)} + S_{LD}(\mathbf{E})n_D^{(0)}, \\ p(D|\mathbf{E}) &= S_{DD}(\mathbf{E})n_D^{(0)} + S_{DL}(\mathbf{E})n_L^{(0)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $S_{\alpha\beta} = \text{Tr} |\alpha\rangle\langle\alpha| \otimes \hat{I} (\mathcal{S}_I(\mathbf{E}) |\beta\rangle\langle\beta| \otimes \rho_O^{(0)})$ при $\alpha, \beta = L, D$; $0 \leq S_{\alpha\beta} \leq 1$. Матричные элемен-

ты $S_{\alpha\beta}$ описывают условные вероятности хиральных состояний на выходе при фиксированных начальных хиральных состояниях молекулы.

Для обсуждения общих свойств условных вероятностей перехода $S_{\alpha\beta}$ конкретизируем структуру супероператора перехода $\mathcal{S}_I(\mathbf{E})$ с учетом релаксационных процессов при взаимодействии молекулы с лазерным полем в дипольном приближении:

$$\mathcal{S}_I(\mathbf{E}) = \mathsf{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left([\hat{U}_0^{-1} \hat{H}_I \hat{U}_0, \odot] + \mathcal{L}_r \right) d\tau \right\}, \quad (4)$$

где \hat{U}_0 — унитарный оператор свободной эволюции молекулы, T — оператор хронологического упорядочения; \odot — символ подстановки преобразуемого оператора, а выражение вида $[\hat{A}, \odot]$ описывает супероператор коммутирования преобразуемой матрицы плотности с оператором \hat{A} ; $\hat{H}_I = -\mathbf{E} \cdot \hat{\mathbf{d}} - \mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$ — гамильтониан взаимодействия молекулы с составным лазерным полем $\mathbf{E} = \Re e \sum_k \vec{\mathcal{E}}_k(t) e^{-i\omega_k t}$, $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента ядерной конфигурации молекулы, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ — оператор электронного дипольного момента, \mathcal{L}_r — релаксационный лиувиллиан, учитывающий релаксационные процессы в молекуле [18].

Рассмотрим практически важный случай, когда хиральная среда обладает свойством вращательной симметрии (т. е. изотропна). В этом случае для любой операции поворота \hat{U}_φ на произвольный угол φ вокруг любой оси выполняется следующее условие на матрицу плотности невозмущенной системы по вращательным степеням свободы хиральной молекулы: $\hat{U}_\varphi \rho_{\hat{O}}^{(0)} \hat{U}_\varphi^{-1} = \rho_{\hat{O}}^{(0)}$. Если при этом дополнительной ориентацией молекул лазерным полем можно пренебречь, то из (3) с учетом (2) и (4) получаем, что условные вероятности переходов хиральной молекулы инвариантны по отношению к произвольному повороту поляризации лазерного поля, т. е. $S_{\alpha\beta}(O_\varphi \mathbf{E}) = S_{\alpha\beta}(\mathbf{E})$, где O_φ — трехмерная матрица поворота. Покажем, что в рассматриваемом случае условные вероятности переходов $S_{\alpha\beta}$ переходят друг в друга при замене индексов $L \rightleftharpoons D$, если поляризация лазерного поля компланарна, т. е. *ахиральна*.

Это свойство непосредственно следует из того обстоятельства, что соответствующий оператор инверсии \hat{R} преобразует состояние исходного энантиомера в состояние его зеркального антипода, т. е. $\hat{R}|L\rangle = |D\rangle$, $\hat{R}|D\rangle = |L\rangle$. В супероператорном представлении, т. е. применительно к операторам квантовомеханических величин, операция инверсии молекулы представляется супероператором $\mathcal{R}^{-1} = \hat{R}^{-1} \odot \hat{R}$, а применительно к матрицам плотности — супероператором $\mathcal{R} = \hat{R} \odot \hat{R}^{-1}$. Тогда из (3) получаем, что замена индексов $L \rightleftharpoons D$ эквивалентна операции инверсии супероператора перехода $\mathcal{S}(\mathbf{E})$. Учитывая, что собственный гамильтониан молекулы симметричен относительно инверсии, т. е. $\mathcal{R}^{-1} \hat{H}_0 = \hat{H}_0$ (в рассматриваемой модели, не включающей слабые взаимодействия, гамильтониан \hat{H}_0 представляется скаляром), то при

инверсии $\mathcal{S}(\mathbf{E})$ примет следующий вид:

$$\mathcal{R}\mathcal{S}_I(\mathbf{E})\mathcal{R}^{-1} = \text{T exp} \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left([\hat{U}_0^{-1}(\mathcal{R}^{-1}\hat{H}_I)\hat{U}_0, \odot] + \mathcal{R}\mathcal{L}_r\mathcal{R}^{-1} \right) d\tau \right\}. \quad (5)$$

Преобразование инверсии гамильтониана взаимодействия \hat{H}_I в выражении (5) эквивалентно инверсии оператора дипольного момента $\mathcal{R}^{-1}\hat{d} = -\hat{d}$, что, в свою очередь, эквивалентно инверсии вектора напряженности электромагнитного поля \mathbf{E} . Операцию инверсии поляризационной конфигурации лазерного поля можно разложить на зеркальное отражение относительно произвольной плоскости и соответствующий поворот. Если поляризационная конфигурация лазерного поля *компланарна*, то операция инверсии в таком случае сводится к *простому повороту*, т. к. поляризационная конфигурация поля в этом случае инвариантна по отношению к зеркальному отражению относительно плоскости, в которой лежат все векторы поляризации лазерного поля. Поскольку $S_{\alpha\beta}(\mathbf{E})$ инвариантна относительно любого поворота поляризационной конфигурации лазерного поля, а релаксационный лиувиллиан \mathcal{L}_r инвариантен относительно операции инверсии, то из (5) с учетом определения для вероятностей перехода следует, что

$$S_{LD}(\mathbf{E}) = S_{DL}(\mathbf{E}), S_{DD}(\mathbf{E}) = S_{LL}(\mathbf{E}) \quad (6)$$

в случае *ахирального* лазерного поля.

Выражение для степени хиральности χ в этом случае согласно (3) примет вид:

$$\chi = (n_L^{(0)} - n_D^{(0)}) (S_{LL}(\mathbf{E}) - S_{LD}(\mathbf{E})).$$

В применении к сценариям лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси ($n_L^{(0)} = n_D^{(0)}$) данное соотношение на условные вероятности переходов означает, что при взаимодействии с ахиральным лазерным полем фотоиндуцированные переходы $D \rightarrow L$ и $L \rightarrow D$ всегда взаимно компенсируются и рацемический характер смеси сохраняется ($\chi = 0$). В случае же *хирального* поля соотношения (6) не обязательны и вращательная симметрия молекул, в принципе, не накладывает каких-либо ограничений на возможность управления знаком χ лазерным полем.

В применении к сценариям лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси ($n_L^{(0)} = n_D^{(0)}$) полученное свойство на условные вероятности переходов означает, что при взаимодействии с *ахиральным* лазерным полем фотоиндуцированные переходы $D \rightarrow L$ и $L \rightarrow D$ всегда взаимно компенсируются и рацемический характер смеси сохраняется ($\chi = 0$).

В сценарии лазерной дистилляции энантиомеров из изотропной рацемической смеси симметрия переходов $L \rightarrow D$ и $D \rightarrow L$ может быть нарушена тремя способами. Первый может

быть основан на дополнительной ориентации молекул по углам Эйлера лазерным полем. Подобная схема, предложенная в [19], основана на бигармоническом возбуждении хиральности в парах перекиси водорода. При этом одна из волн накачки нерезонансным образом дополнительно ориентирует молекулу по вращательным степеням свободы. Однако, для эффективного возбуждения хиральности таким способом требуются интенсивности, приближающиеся к ионизационным.

Второй способ, рассматриваемый в [20], может быть в соответствии с приведенным выше анализом основан на использовании многокомпонентного лазерного поля с некопланарной поляризационной конфигурацией, действующего на внутримолекулярные степени свободы энантиомеров. Использование некопланарных векторов поляризации в случае рацемической среды необходимо, поскольку только такая система векторов обладает свойством хиральности, присущим только трехмерному пространству и информация о котором отсутствует в одномерных и двумерных конфигурациях. При взаимодействии с молекулой такое поле содержит информацию о хиральности даже при локальном характере взаимодействия, т. е. в дипольном приближении. Циркулярно же поляризованное поле в этом приближении, т. е. рассматриваемое в одной точке, не проявляет своей хиральности, которая связана с направлением распространения поля и проявляется лишь при нелокальном взаимодействии.

В настоящей дипломной работе рассматривается третий способ возбуждения нерацемической смеси в парах H_2O_2 и HOOD через наведение когерентной суперпозиции симметричного и антисимметричного состояний по хиральной координате, принадлежащих различным состояниям по вращательным степеням свободы. При этом определение (2) для степени хиральности не может использоваться в этом случае, поскольку избыток L -энантиомеров определяется при условии, что молекулы находятся в одном из собственных состояний по вращательным степеням свободы. Полная информация о хиральных свойствах молекулы существенно связана с возникающими при возбуждении указанной когерентной суперпозиции квантовыми корреляциями между хиральной и вращательной координатами, что не учитывается при независимом рассмотрении только хиральной переменной $\hat{\chi}$, используемой в определении (2) степени хиральности. Механизм этих корреляций раскрыт в пп. 3.2, где показано, что основной характеристикой нерацемичности смеси при таком возбуждении является вектор гирации, описывающий эффект оптической активности.

2.2 Понятия динамической и стабильной хиральности

Для качественного понимания процессов фотовозбуждения нерацемической смеси в парах H_2O_2 и HOOD конкретизируем общую модель свободной динамики хиральных молекул, предложенную Хундом [1].

В ней считается, что любая хиральная молекула обладает симметричным двухъямным по-

тенциалом по некоторой реакционной координате θ . Барьер имеет максимум при $\theta = \theta_0$. Тогда собственными функциями гамильтониана свободного внутримолекулярного движения являются симметричная и антисимметричная относительно θ_0 волновые функции $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$, а собственными значениями — E_S и E_A , соответствующие $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$. Энергетическое расщепление $E_A - E_S$ определяет время туннелирования между зеркальными изомерами (энантиомерами) $T_{tun} = 2\pi/\delta$, где $\delta = (E_A - E_S)/\hbar$. Волновые функции $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$ представляются в следующем виде:

$$\begin{aligned}\psi_S(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle + |D\rangle), \\ \psi_A(\theta) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|L\rangle - |D\rangle),\end{aligned}$$

где $|L\rangle$ — это состояние, соответствующее левозакрученной ядерной конфигурации молекулы, а $|D\rangle$ — правозакрученной. Считая, что состояния $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$ имеют приблизительно равные населенности (при больцмановском распределении для комнатных температур это справедливо до $\delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$ или $T_{tun} \sim 10^{-12} \text{ с}$, можно показать, что вероятность пребывания молекулы в левом состоянии $P_L = |\langle L|\psi\rangle|^2$ имеет вид: $P_L = 1/2 + 1/2 \cos(\delta t + \Delta\phi)$, где учтено, что $|\psi\rangle = \psi_A(\theta)e^{iE_A t/\hbar}e^{i\phi_A} + \psi_S(\theta)e^{iE_S t/\hbar}e^{i\phi_S}$, а $\Delta\phi = \phi_A - \phi_S$ — разность фаз, являющаяся случайной величиной. Таким образом, время туннелирования между зеркальными антиподами определяется величиной δ и может варьироваться от 10^{-12} с до 10^{12} с и выше в зависимости от сложности энантиомера. Для H_2O_2 $\delta \sim 11.4 \text{ см}^{-1}$, что соответствует $T_{tun} \sim 2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$. Хотя одна выделенная молекула претерпевает осцилляции между зеркальными антиподами, в статистическом ансамбле молекул необходимо статистически усреднить P_L по $\Delta\phi$. Тогда получим, что $P_L = P_D = 1/2$ для любых хиральных молекул (рацемическая смесь).

В случае простых хиральных молекул можно разделить движения по реакционной и неререакционным координатам по крайней мере в адиабатическом приближении при условии, что характерные частоты колебаний неререакционных координат значительно больше частоты туннелирования [23]. Тогда описанная модель Хунда справедлива, а управление хиральностью лазерным излучением в рамках такой модели свободной динамики хиральных молекул сводится к *дистилляции* рацемической смеси.

При взаимодействии лазерного поля с рацемической смесью хиральных молекул выделим два важных случая, определяемых длительностью лазерных импульсов τ_p .

а) Если время туннелирования энантиомеров T_{tun} велико по сравнению с длительностью импульсов τ_p , то такие энантиомеры будем называть *стабильными*.

б) Если $T_{tun} \ll \tau_p$, то нерацемичность смеси в этом случае проявляется через фотовозбуждение когерентных осцилляций между зеркальными антиподами энантиомеров. Такому преобразованию рацемической смеси мы сопоставим термин *динамическая хиральность* (ДХ).

Управление хиральностью в обоих случаях имеет разный физический смысл. В первом

случае необходимо реализовать механизм асимметрии переходов $|L\rangle \rightarrow |D\rangle$, $|D\rangle \rightarrow |L\rangle$. Пример такого механизма, который учитывает влияние вращательной симметрии ансамбля *стабильных* хиральных молекул, предложен в работе [20]. Здесь важно отметить, что квантовомеханическим характером вращательного движения *стабильных* энантиомеров можно пренебречь. При этом соответствующее усреднение оператора степени хиральности по вращательным состояниям преобразуется в обычное классическое усреднение по изотропно распределенным углам Эйлера \vec{O} .

Во втором интересующем нас случае нерацемичность смеси проявляется через возбуждение когерентной суперпозиции состояний $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$. Наиболее простым способом получения когерентной суперпозиции состояний $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$ является использование рамановской накачки такого перехода [19]. Однако, в соответствии с полученными результатами (пп. 2.1) возбуждение динамической хиральности при наведении когерентной суперпозиции состояний $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$, принадлежащих одному и тому же ротационному уровню, невозможно, поскольку поляризационная конфигурация рамановской накачки всегда ахиральна. В дипломной работе возбуждение динамической хиральности рамановской накачкой в парах H_2O_2 и HOOD предлагается осуществить через наведение когерентной суперпозиции состояний $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$, принадлежащих различным ротационным уровням. В пп. 3.2 показано, что, несмотря на отсутствие изменения степени хиральности, с учетом квантовых корреляций хиральности и вращательного движения такое возбуждение приводит к появлению свойств, характерных для нерацемической смеси, таких, как оптическая активность.

3 Фотовозбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD

Излагаемое в данном разделе исследование динамики процесса фотовозбуждения хиральности содержит анализ свободной динамики молекул H_2O_2 и HOOD (пп. 3.1). В пп. 3.2 раскрывается качественный смысл процессов фотовозбуждения динамической хиральности рамановской накачкой в парах H_2O_2 или HOOD, а в пп. 3.3 и пп. 3.4 предлагаются и количественно рассчитываются конкретные схемы возбуждения динамической хиральности в исследуемых парах.

3.1 Свободная динамика H_2O_2 и HOOD

В самом общем случае внутримолекулярная динамика простейшей хиральной молекулы перекиси водорода и ее изотопомеров описывается в обобщенных координатах $(\theta, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2, r_3)$ (см. определения координат на рис. 3). Хиральные свойства таких молекул проявляются

через состояния по торсионному углу θ . Полное описание молекулы включает также эйлеровы углы $\vec{O} = (\vartheta, \varphi, \tilde{\theta})$ [21], которые характеризуют вращение квантового волчка [22].

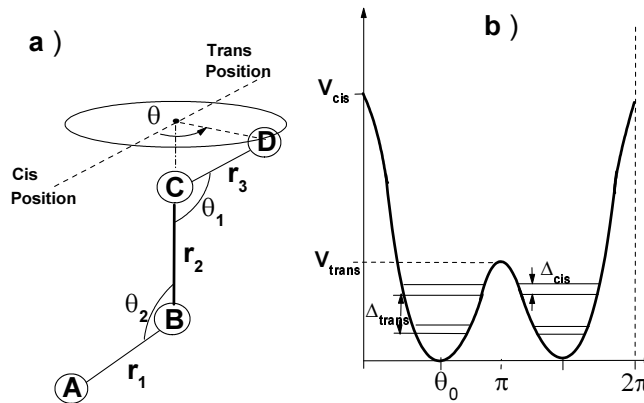


Рис. 3: а) Пространственная конфигурация четырехатомных хиральных молекул перекиси водорода и выбор внутримолекулярных степеней свободы, r_1, r_2, r_3 — расстояния между ядрами, θ_1, θ_2 — углы сгиба, θ — торсионный угол (реакционная координата). б) Общий вид двухъямного потенциала по торсионному углу для четырехатомных хиральных молекул.

Свободная динамика ядерной конфигурации таких молекул в основном электронном состоянии интенсивно изучалась с помощью экспериментальных методов абсорбционной спектроскопии [24]–[26] с привлечением численных расчетов *ab initio* [27], [28]. Согласно полученным в этих работах данным взаимодействием между движением ядер по реакционной хиральной координате θ и движениями по всем нереакционным координатам можно пренебречь. Тогда количество независимых обобщенных координат редуцируется к четырем: торсионный угол θ и эйлеровы углы \vec{O} .

В таком приближении гамильтониан свободного движения для молекул H_2O_2 и HOOD имеет вид [25]:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mu}_{xx}}{2} \hat{J}_x^2 + \frac{\hat{\mu}_{yy}}{2} \hat{J}_y^2 + \frac{\hat{\mu}_{zz}}{2} \hat{J}_z^2 + \frac{\hat{\mu}_{xz}}{2} [\hat{J}_x, \hat{J}_z]_+ + \frac{\hat{J}_y}{2} [\hat{J}_y, \hat{\mu}_{y\theta}]_+ + \frac{1}{2} [\hat{J}_\theta^2, \hat{\mu}_{\theta\theta}]_+ + V(\theta), \quad (7)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z, \theta$; ось Oz параллельна линии связи $O - O$, а начало координат O совпадает с центром масс рассматриваемой молекулы при фиксированных значениях нереакционных координат, $\mu_{\alpha\beta}$ — обратный тензор момента инерции, $\hat{J}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$, а $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ — операторы угловых моментов, характеризующие движение молекулы как целого по углам Эйлера, $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ — антикоммутатор для операторов \hat{A} и \hat{B} , V_θ — торсионный потенциал (рис. 4).

Свободное движение молекул H_2O_2 и HOOD можно разделить на быстрое движение легких ядер вокруг связи $O - O$, описываемое квантовомеханическими операторами $\hat{J}_z, \hat{J}_\theta$ и медленное вращение всей молекулы, описываемое операторами \hat{J}_x и \hat{J}_y . Математически это обстоятельство отражается в выполнении следующих соотношений между обратными тензора-

ми момента инерции:

$$\mu_{xx} \simeq \mu_{yy}, \mu_{zz} \gg \max \{ \mu_{xx}, \mu_{xz}, \mu_{y\theta} \}, \mu_{zz} \sim \mu_{\theta\theta}.$$

Тогда пренебрегая в нулевом приближении соответствующими членами гамильтониана (7), получим редуцированный гамильтониан торсионно-ротационного движения молекул H_2O_2 и HOOD , связанного с движением легких ядер относительно тяжелой связи $\text{O} - \text{O}$:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_\theta + \hat{H}_{\bar{\theta}}, \\ \hat{H}_{\bar{\theta}} &= \frac{\mu_{zz}}{2} \hat{j}_{zz}^2, \quad \hat{j}_{zz} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}, \\ \hat{H}_\theta &= \frac{\mu_{\theta\theta}}{2} \hat{j}_{\theta\theta}^2 + V(\theta), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mu_{\theta\theta}$, μ_{zz} — обратные тензоры инерции для внутреннего вращения по торсионному углу и внешнего вращения по ротационному углу соответственно, для H_2O_2 $\mu_{\theta\theta} \sim 2/m_H a_H^2$, $\mu_{zz} \sim 1/2m_H a_H^2$, для HOOD $\mu_{\theta\theta} \sim 3/2m_H a_H^2$, $\mu_{zz} \sim 1/3m_H a_H^2$, где a_H — длина $\text{O} - \text{H}$ связи.

Из (8) следует, что собственными функциями ротационного гамильтониана $\hat{H}_{\bar{\theta}}$ являются волновые функции вида: $|n\rangle = (\sqrt{2\pi})^{-1} e^{in\bar{\theta}}$, а собственными функциями торсионного гамильтониана \hat{H}_θ согласно пп. 2.2 являются антисимметричная и симметричная волновые функции относительно $\theta = \pi$: $\psi_A(\theta)$ и $\psi_S(\theta)$ ¹. Собственные функции торсионно-ротационного гамильтониана \hat{H} , очевидно, являются прямым произведением $|A, S\rangle \otimes |n\rangle$, а собственные значения

¹Следует отметить, что энергетические уровни, соответствующие состояниям $\psi_A(\theta)$ и $\psi_S(\theta)$, имеют дополнительное малое расщепление, связанное с наличием высокого *cis*-барьера. Однако, соответствующая величина расщепления $\Delta_{cis} \sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ мала, и им можно пренебречь.

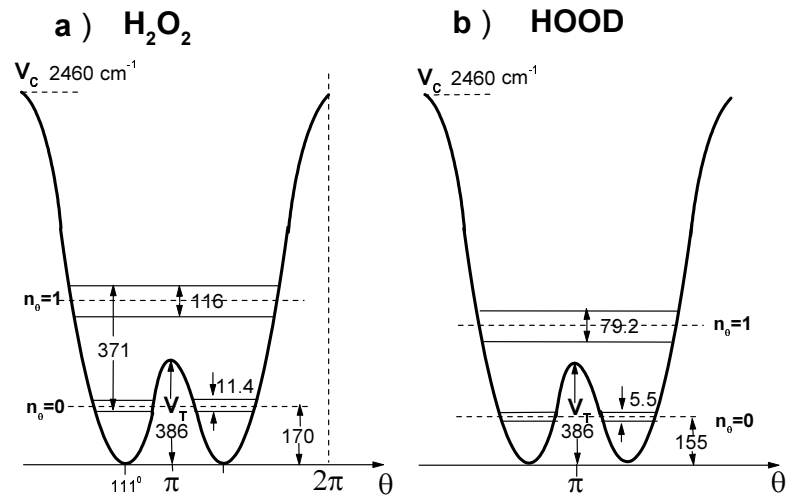


Рис. 4: Двухъямный потенциал для а) H_2O_2 , *trans*-расщепление $\Delta_{trans} = 11.4 \text{ см}^{-1}$ в основном состоянии с $n_\theta = 0$; б) H_2O_2 , *trans*- расщепление $\Delta_{trans} = 5.5 \text{ см}^{-1}$ в основном состоянии с $n_\theta = 0$.

являются простой суммой соответствующих собственных значений торсионного (\hat{H}_θ) и ротационного (\hat{H}_δ) гамильтонианов.

Характерные частоты ротационного движения в случае H_2O_2 и HOOD сопоставимы с частотами торсионного движения, тогда как вращения ротатора O — O на порядок медленнее ротационно-торсионных, вследствие чего в адиабатическом приближении они считаются классическими.

Частоты переходов $|S\rangle \otimes |n\rangle \rightarrow |A\rangle \otimes |m\rangle$ для основного электронного состояния принадлежат инфракрасному диапазону. Эффективное резонансное возбуждение такого перехода рамановской накачкой означает наведение динамической хиральности, что приводит к появлению стоячей волны гирации (пп. 3.2).

3.2 Вектор гирации как индикатор нерацемичности смеси в парах H_2O_2 и HOOD

При обсуждении влияния вращательной симметрии в схемах управления хиральностью лазерным полем было отмечено, что измерение избытка L -энантиомеров, которое описывается формулой (2), не отражает полной информации о динамической хиральности молекул H_2O_2 и HOOD при наведении когерентной суперпозиции симметричного и антисимметричного состояний по торсионному углу, принадлежащих различным вращательным состояниям. Для возбужденного состояния такого типа очевидно наличие специфических квантовых корреляций между хиральной и вращательной степенями свободы. Если отождествить рассматриваемые две степени свободы с номерами двух частиц (в частности, двух одинаковых двухуровневых атомов), то данное состояние, в частности, может совпадать с полностью перепутанным двухчастичным состоянием Белла [29]. Состояния Белла играют важную роль в теории квантовых вычислений и квантовой криптографии и характеризуются наличием статистических корреляций между двумя частицами, которые не сводятся к классическим, поскольку имеющиеся в составной системе флуктуации имеют чисто квантовую природу, заключенную в специфике чистого квантового состояния, статистическая неопределенность которого равна нулю. В данном случае эти корреляции приводят к тому, что средний вектор гирации, выражающийся через комбинацию хиральной переменной — торсионного угла — и вращательной переменной — ротационного угла $\tilde{\theta}$ — может быть отличен от нуля даже при нулевом среднем значении хиральной переменной — степени хиральности.

Для более полного описания процессов фотовозбуждения нерацемической смеси в парах H_2O_2 и HOOD воспользуемся тем обстоятельством, что естественным индикатором нерацемичности смеси является способность среды вращать плоскость поляризации зондирующего поля на определенный угол на выходе из активной среды — *оптическая активность*.

Качественный смысл эффекта оптической активности заключается в том, что квадрупольная поляризуемость и/или магнитный дипольный момент электронной конфигурации хиральной молекулы, индуцированные циркулярно поляризованным светом, зависят от направления вращения вектора поляризации. В рацемической смеси при равном количестве L - и D -энантиомеров эти различия в отклике хиральной молекулы на правую и левую циркулярно-поляризованную волну компенсируются, и эффект оптической активности исчезает. Таким образом, появление оптической активности автоматически означает, что среда как бы нерацемична при рассмотрении физических переменных типа вектора гирации, зависящих не только от хиральной, но и от вращательной степеней свободы. Покажем, что эффект оптической активности в парах H_2O_2 и HOOD наблюдаем и при наведении когерентной суперпозиции состояний $|S\rangle \otimes |0\rangle$, $|A\rangle \otimes |2\rangle$ рамановской накачкой.

Модели расчета квадрупольной поляризуемости и магнитного дипольного момента, описывающих эффект оптической активности, подробно рассмотрены в работах [30] и [31]. В применении к парам H_2O_2 и HOOD можно воспользоваться классической моделью Куна [32], которая заключается в следующем. Хиральная молекула представляет собой систему двух гармонических электронных осцилляторов, находящихся на конечном расстоянии друг от друга и связанных в своем движении. В случае H_2O_2 или HOOD один из электронов способен двигаться вдоль направления ξ связи $\text{O} - \text{H}$, а другой — вдоль направления η связи $\text{O} - \text{D}$. Расстояние между осцилляторами равно a_O . Уравнения движения электронов при квадрупольном взаимодействии с электромагнитным полем в естественной системе координат имеют вид:

$$\begin{aligned} m_e \ddot{\xi} + \omega_0^2 \xi + K \eta &= -ie(\vec{k} \cdot \vec{r}_1)(\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{n}_\xi) e^{-i\omega t}, \\ m_e \ddot{\eta} + \omega_0^2 \eta + K \xi &= -ie(\vec{k} \cdot \vec{r}_2)(\vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{n}_\eta) e^{-i\omega t}, \end{aligned} \quad (9)$$

где m_e — масса электрона, ω_0 — собственная частота электронов, K — коэффициент связи электронов, имеющий размерность квадрата частоты, \vec{k} — волновой вектор зондирующего поля, \vec{n}_ξ , \vec{n}_η — единичные векторы вдоль направлений ξ и η соответственно, \vec{r}_1 , \vec{r}_2 — радиус-векторы электронов, $\vec{\mathcal{E}}$ — амплитуда поля, ω — частота зондирующего поля.

В случае H_2O_2 и HOOD коэффициент связи K , обусловленный перекрытием электронных облаков соответствующих электронов, мал, т. к. расстояние между электронными осцилляторами $a_O \sim 1.5 \text{ \AA}$, а область локализации оптически активных электронов описывается радиусом Бора $a_B \sim 0.5 \text{ \AA}$. Следовательно, можно считать, что $K \ll \omega_0^2$. Тогда, пренебрегая коэффициентом связи K , из (9) при фиксированных углах Эйлера молекулы H_2O_2 получаем следующее выражение для квадрупольной поляризуемости в лабораторной системе координат:

$$\hat{p}^Q = \frac{i}{2} [\hat{d} \times \vec{E}], \quad (10)$$

где \hat{d} — оператор гирации, который после квантовомеханического усреднения по состояни-

ям торсионно-ротационной системы и классического усреднения по ориентационным углам $O - O$ связи, согласно (10) приводит к вращению плоскости поляризации зондирующего поля. Оператор гирации \hat{d} при распространении волны вдоль оси z имеет следующий вид:

$$\hat{d} = (0, 0, \hat{d}), \quad \hat{d} = \frac{2\pi e^2 k a_O \cos^2 \vartheta \cos 2\tilde{\theta} \sin \theta}{\lambda m_e (\omega_0^2 - \omega^2)^2}, \quad (11)$$

где λ — длина волны зондирующего поля, оператор гирации \hat{d} согласно (11) в координатном представлении зависит от динамических переменных ротационно-торсионной системы θ и $\tilde{\theta}$.

Рассмотрим безразмерный оператор $\sin \theta \cos 2\tilde{\theta}$ в координатном представлении и соответствующий ему оператор $1/2(|L\rangle\langle L| - |D\rangle\langle D|) \otimes (|0\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 0|)$ в матричном представлении. При квантовомеханическом усреднении в наведенном суперпозиционном состоянии этот оператор дает отличное от нуля значение, т. е. показывает *условную нерацемичность* смеси, которая наглядно демонстрируется в следующем случае. Предположим, что изначально ансамбль "выморожен", т. е. все молекулы находятся в $|S\rangle \otimes |0\rangle$ состоянии, а при возбуждении рамановской накачкой когерентной суперпозиции $|S\rangle \otimes |0\rangle$, $|A\rangle \otimes |2\rangle$ состояний недиагональный элемент матрицы плотности является действительным (т. е. $\Re c_{A,2} c_{S,0}^* \neq 0$, $\Im c_{A,2} c_{S,0}^* = 0$). Функции распределения вероятностей по динамическим переменным ротационно-торсионной системы в моменты времени $t_1 = \pi/2\omega$ и $t_2 = 3\pi/2\omega$, где ω — частота рассматриваемого перехода, в этом случае представлены на рис. 5. В таком предельном случае ярко выражается тот факт, что распределение молекул по хиральным состояниям зависит от ротационного угла $\tilde{\theta}$, в котором они находятся при измерении, причем через $t = \pi/\omega$ молекулы, которые оказались в состоянии $|L\rangle$, переходят в состояние $|D\rangle$.

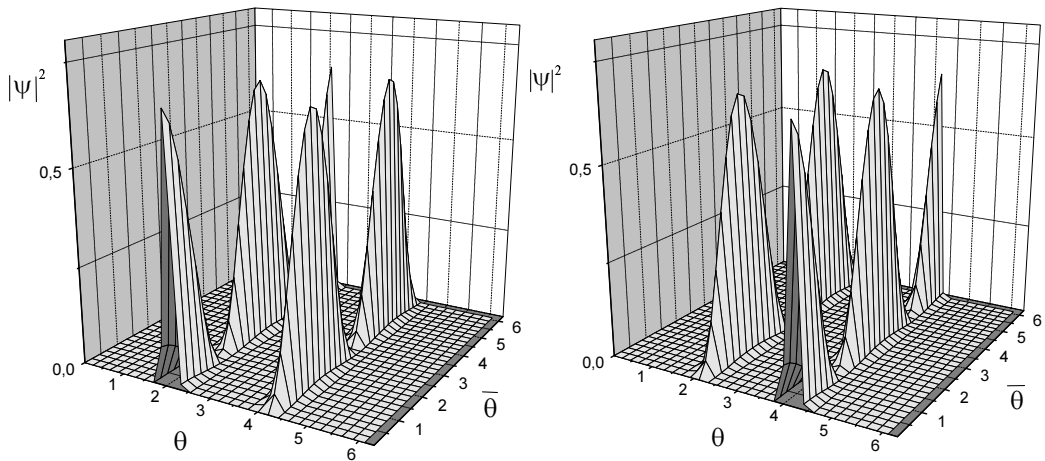


Рис. 5: Функции распределения вероятностей по углам ротационно-торсионной системы в моменты времени $t_1 = \pi/2\omega$ и $t_2 = 3\pi/2\omega$, где ω — частота перехода $|S\rangle|0\rangle \rightarrow |A\rangle|2\rangle$.

Введем рабочее определение *степени динамической хиральности*, которое естественно

возникает при рассмотрении динамической хиральности в парах H_2O_2 или HOOD:

$$\chi(\varphi, \vartheta) = \text{Tr} \sin \theta \cos 2\tilde{\theta} \mathcal{S}_I(\hat{\rho}_{\tilde{\theta}}^{(0)} \otimes \hat{\rho}_{\theta}^{(0)}), \quad (12)$$

где \mathcal{S}_I — супероператор перехода для матрицы плотности при фиксированных ориентационных углах O – O связи ϑ , φ , $\hat{\rho}_{\tilde{\theta}}^{(0)}$ — матрица плотности для ротационного состояния невозмущенной системы, $\hat{\rho}_{\theta}^{(0)}$ — матрица плотности для торсионного состояния невозмущенной системы.

Из (11) с учетом (12) получаем, что при наведении когерентной суперпозиции состояний $|S\rangle \otimes |0\rangle$, $|A\rangle \otimes |2\rangle$ рамановской накачкой в парах H_2O_2 или HOOD возникает стоячая волна гирации с частотой перехода $|S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |A\rangle \otimes |2\rangle$. При этом вектор гирации \vec{d} имеет следующий окончательный вид:

$$\vec{d} = (0, 0, d), \quad d = \frac{2\pi e^2 k a_O}{\lambda m_e} \frac{\langle \cos^2 \vartheta \chi(\vartheta, \varphi) \rangle_{\varphi, \vartheta}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \quad (13)$$

Здесь усреднение по изотропно распределенным ориентационным углам O – O связи φ , ϑ учитывает влияние вращательной симметрии в рассматриваемой задаче возбуждения динамической хиральности.

Возбуждение ДХ предполагается осуществить в парах H_2O_2 или HOOD при комнатных температурах и нормальном давлении двумя различными способами. Первый способ предполагает возбуждение ДХ короткими импульсами бигармонической накачки с нерезонансными частотами (нерезонансное рамановское возбуждение). Этот способ обсуждается в пп. 3.3. Вторым способом предполагается осуществить резонансное рамановское возбуждение ДХ длинными импульсами, частоты которых попадают в резонанс с дополнительным верхним уровнем (Λ -система). При этом существенную роль играют релаксационные процессы (пп. 3.4).

3.3 Нерезонансное рамановское возбуждение динамической хиральности

Нерезонансное рамановское возбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 или HOOD при комнатной температуре и нормальном давлении предполагается осуществить короткими оптическими импульсами бигармонической накачки с нерезонансными частотами ω_1 , ω_2 и резонансной разностной частотой $\omega_{12} \sim \omega_1 - \omega_2$ (ω_{12} — частота рабочего перехода $|S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |A\rangle \otimes |2\rangle$) (рис.6).

Выбор длительности импульсов бигармонической накачки определяется двумя основными факторами:

1) С одной стороны, длительности импульсов $\tau_p \ll \Gamma$, где $\Gamma \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ — скорость чистой дефазировки перехода в газе при комнатной температуре и атмосферном давлении [19], определяемая частотой столкновений молекул.

2) С другой стороны, уменьшение длительности импульсов ограничивается условием на спектральную ширину импульсов. Спектральная ширина импульсов должна быть гораздо меньше частоты туннелирования через *trans*-барьер $\delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, длительности импульсов должны удовлетворять следующему условию: $1/\delta \ll \tau \ll \Gamma$. Отсюда следует, что оптимальной длительностью импульсов является $\tau_p \sim 10^{-11} \text{ с}$. Следует отметить, что длительность импульсов при необходимости может быть увеличена при уменьшении частоты столкновения молекул Γ или при уменьшении давления паров.

Поскольку информация о хиральных свойствах смеси при возбуждении динамической хиральности рамановской накачкой содержится в динамике ротационно-торсионных состояний $|S\rangle \otimes |0\rangle$, $|A\rangle \otimes |2\rangle$, то удобно перейти к двухуровневому приближению. При этом заменим $|S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |1\rangle$ и $|A\rangle \otimes |2\rangle \rightarrow |2\rangle$.

Рассмотрим систему уравнений для матрицы плотности такой ротационно-торсионной системы, записанных в приближении вращающейся волны:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{21}}{\partial t} + i\delta_R \tilde{\rho}_{21} &= -\frac{i}{\hbar} V_{21} n, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{2i}{\hbar} (V_{21} \tilde{\rho}_{12} - V_{12} \tilde{\rho}_{21}), \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$V_{21} = \frac{1}{\hbar} \sum_k \left[\frac{(H_D^{(1)} + H_Q^{(1)})_{2k} (H_D^{(-2)} + H_Q^{(-2)})_{k1}}{\omega_{k1} + \omega_2} + \frac{(H_D^{(-2)} + H_Q^{(-2)})_{2k} (H_D^{(1)} + H_Q^{(1)})_{k1}}{\omega_{k1} - \omega_1} \right], \quad (15)$$

где $\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21} \exp^{-i(\omega_{12}t - (k_1 - k_2)z)}$, $\tilde{\rho}_{21}(t) = c_2^*(t) c_1(t)$, $H_D^{(-1)}$, $H_Q^{(-1)}$ — гамильтонианы взаимодействия в дипольном и квадрупольном приближении соответственно для лазерного поля с частотой ω_1 ; $H_D^{(-2)}$, $H_Q^{(-2)}$ — гамильтонианы взаимодействия в дипольном и квадрупольном приближении соответственно для лазерного поля с частотой ω_2 ; n — разность населенностей уровней рабочего перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$; V_{21} — эффективный гамильтониан взаимодействия, $\delta_R \sim (k_1 - k_2)v$ — доплеровская рамановская расстройка. Для средних тепловых скоростей v расстройка δ_R приобретает значения порядка 10^7 с^{-1} . В рассматриваемом случае характерное время изменения элементов матрицы плотности порядка длительности импульсов τ_p . Т. к. $1/\tau_p \gg \delta_R$, то рамановской расстройкой можно пренебречь.

Для выявления качественных особенностей динамики торсионно-ротационной системы рассмотрим случай, когда $|V_{21}| \tau_p / \hbar \ll 1$. При этом проведем анализ только для действительной части $\tilde{\rho}_{21}$, т. к. для $\Im m \tilde{\rho}_{21}$ он аналогичен. В нулевом приближении изменением разности населенностей можно пренебречь, тогда из (14) получаем следующее выражение для

$\Re \tilde{\rho}_{21}(\varphi, \vartheta)$ при фиксированных ориентационных углах O – O связи:

$$\Re \tilde{\rho}_{21}(\varphi, \vartheta) \sim \frac{in_0}{\hbar} \int_{-\infty}^t (V_{21} - V_{12}) dt', \quad (16)$$

где $n_0 \sim 1/2n_{|0\rangle}$ — начальная разность населенностей уровней рабочего перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, $n_{|0\rangle} \sim 0.7$ — населенность основного ротационного состояния $|0\rangle$. Эффективный гамильтониан взаимодействия V_{21} для HOOD, записанный в диполь-дипольном приближении, а для H_2O_2 в диполь-квадрупольном, является комплексным, т. е. $V_{21} \neq V_{21}^* = V_{12}$.

Из выражения (15) для эффективного гамильтониана взаимодействия с учетом (16) следует, что рамановское возбуждение динамической хиральности зависит от следующих определяющих факторов:

- 1) от выбора поляризационной конфигурации импульсов накачки;
- 2) от интенсивности импульсов: в случае слабых интенсивностей накачки из (16) следует, что $\tilde{\rho}_{21} \sim I$;
- 3) от геометрической симметрии молекул, составляющих активную среду. Например, в случае H_2O_2 , обладающей C_2 симметрией, рабочий переход не является комбинационно-активным, поэтому для достижения максимального значения степени хиральности требуются интенсивности, которые на три порядка больше интенсивностей, используемых в случае HOOD.

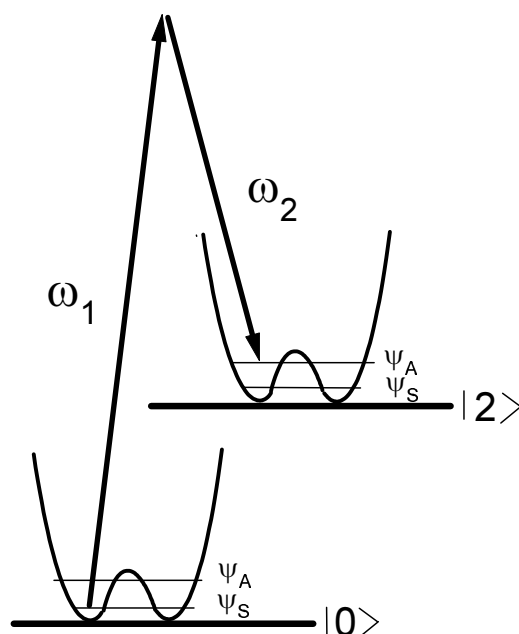


Рис. 6: Возбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD в случае нерезонансной рамановской накачки рабочего перехода оптическими пикосекундными импульсами.

Для анализа зависимости степени хиральности от выбора поляризационной конфигурации импульсов накачки при диполь-дипольном взаимодействии с молекулой HOOD выражение

(15) перепишем в виде:

$$V_{21} \sim \frac{\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2}{\hbar} \sum_{k, \alpha, \beta} \frac{g_{\alpha\beta} \langle 2 | \hat{d}_\alpha | k \rangle \langle k | \hat{d}_\beta | 1 \rangle}{\omega_{k1} + \omega_2}, \quad (17)$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ — амплитуды импульсов бигармонической накачки, $g_{\alpha\beta} = O_{\alpha i} e_{1i} O_{\beta j} e_{2j}^*$; индексы α, β нумеруют координаты естественной системы координат, а i, j — лабораторной, $O_{\alpha i}$ — матрица перехода из лабораторной в естественную систему координат, \vec{e}_1, \vec{e}_2 — векторы поляризации импульсов, \hat{d} — оператор дипольного момента ядерной конфигурации молекулы, $|k\rangle = |A\rangle \otimes |1\rangle, |S\rangle \otimes |1\rangle$ — промежуточные состояния. Значение V_{21} после усреднения по изотропно распределенным ориентационным углам О – О связи существенно зависит от выбора поляризационной конфигурации рамановской накачки. Так, например, в случае циркулярно-поляризованных импульсов с противоположными вращениями векторов поляризации $g_{\alpha\beta} = 0, V_{21} = 0$. Более того, можно показать, что и в случае сильных интенсивностей ($V_{21}\tau_p/\hbar \sim 1$) степень хиральности χ после соответствующего усреднения равна нулю. Для линейно поляризованных импульсов с коллинеарными векторами поляризации тензор $g_{\alpha\beta}$ имеет диагональный вид, причем $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}, g_{xx} + g_{yy} + g_{zz} = 1$. Из (16), (17) и условия $V_{21}\tau_p/\hbar \sim 1$ легко определяется важное значение для пороговых интенсивностей линейно поляризованных пикосекундных импульсов: $I \sim 10^{11}$ Вт/см², при котором степень хиральности достигает максимального значения, которое для НООД приблизительно равно 0.25. Для пороговых интенсивностей рамановской накачки выражение для степени динамической хиральности при фиксированных ориентационных углах О – О связи имеет следующий окончательный вид:

$$\chi(\varphi, \vartheta) = \frac{n_0}{2} \sin \Phi \sin(\omega_{12}t + \varphi_L), \quad (18)$$

где введены следующие обозначения: $\Phi = |V_{21}|t/\hbar, V_{21} = |V_{21}|e^{i\varphi_L}$ для прямоугольных импульсов. Вывод выражения (18) формально соответствует расчету степени хиральности, приведенному в работе [19].

В случае Н₂О₂ выполненный анализ выбора поляризационной конфигурации рамановской накачки проводится аналогично с той лишь разницей, что взаимодействие молекулы с рамановской накачкой является диполь-квадрольным. При этом меняется лишь пороговое значение интенсивностей импульсов, которое значительно превышает значения для ионизационных интенсивностей. Поэтому использование паров Н₂О₂ в эксперименте вряд ли является возможным.

3.4 Резонансное рамановское возбуждение динамической хиральности

Резонансное рамановское возбуждение ДХ в парах НООД предполагается осуществить длинными импульсами, частоты которых попадают в резонанс с верхним дополнительным уровнем (рис. 7). На наш взгляд, наведение ДХ при резонансном рамановском возбуждении имеет ряд преимуществ перед схемой возбуждения, рассмотренной пп. 3.3. Во-первых, данная схема может быть использована для наведения динамической хиральности в значительно более тяжелых молекулах, у которых расщепление симметричного и антисимметричного состояний удовлетворяет только одному условию: частота рабочего перехода должна быть много больше скорости спонтанного распада. Во-вторых, для накачки можно использовать миллиджоулевые лазеры с квазинепрерывным излучением. В качестве активной среды выбираются пары НООД, поскольку для таких хиральных молекул, не обладающих какой-либо симметрией, разрешены диполь-дипольные переходы, тогда как в случае H_2O_2 они запрещены.

Особенностью схемы возбуждения ДХ в НООД является использование лазерных импульсов, частоты которых принадлежат инфракрасному диапазону $\omega_1, \omega_2 \sim 2000 \text{ см}^{-1}$. В парах НООД при комнатных температурах и атмосферном давлении среди релаксационных параметров схемы возбуждения ДХ длинными импульсами определяющую роль играют скорости неупругой дефазировки $\Gamma_{32}^{-1}, \Gamma_{31}^{-1}$ и упругой дефазировки Γ_{12}^e (рис. 7), которые в свою очередь пропорциональны частоте столкновений $\nu \sim 10^{-9} \text{ с}$ [19]. Т. к. длительности импульсов накачки много больше характерных времен релаксации системы, т. е. $\tau \gg \Gamma_{12}^e, \Gamma_{31}^{-1}, \Gamma_{32}^{-1}$ (рис. 7), то уравнения для матрицы плотности рассматриваются в стационарном ($\frac{\partial \hat{\rho}_{ij}}{\partial t} \sim 0$) приближении.

Для качественного исследования вопроса рассмотрим простейший случай, когда скорости релаксации Γ_{31}, Γ_{32} равны, а векторы поляризации полей накачки коллинеарны, тогда уравнения для матрицы плотности Λ -системы в стационарном случае имеют вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_t \hat{\rho} &= 0, \\ \mathcal{L}_t &= \mathcal{L}_i + \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_\delta, \end{aligned} \quad (19)$$

где полный лиувиллиан \mathcal{L}_t складывается из релаксационного лиувиллиана \mathcal{L}_r , лиувиллиана взаимодействия с лазерным полем \mathcal{L}_i и лиувиллиана расстройек \mathcal{L}_δ [18].

Из (19) для $\Re e \tilde{\rho}_{21}$ при фиксированных ориентационных углах $\text{O} - \text{O}$ связи получаем следующий результат:

$$\Re e \tilde{\rho}_{21}(\varphi, \vartheta) = - \frac{\sqrt{2} g^2 \Gamma (3 + \cos 2\vartheta - 2 \cos 2\varphi \sin^2 \vartheta)}{16 (\delta_D^2 + \Gamma^2) \Gamma_{12} + 3g^2 (2\Gamma + 3\Gamma_{12}) + g^2 (2\Gamma + 3\Gamma_{12}) (\cos 2\vartheta - 2 \cos 2\varphi \sin^2 \vartheta)}, \quad (20)$$

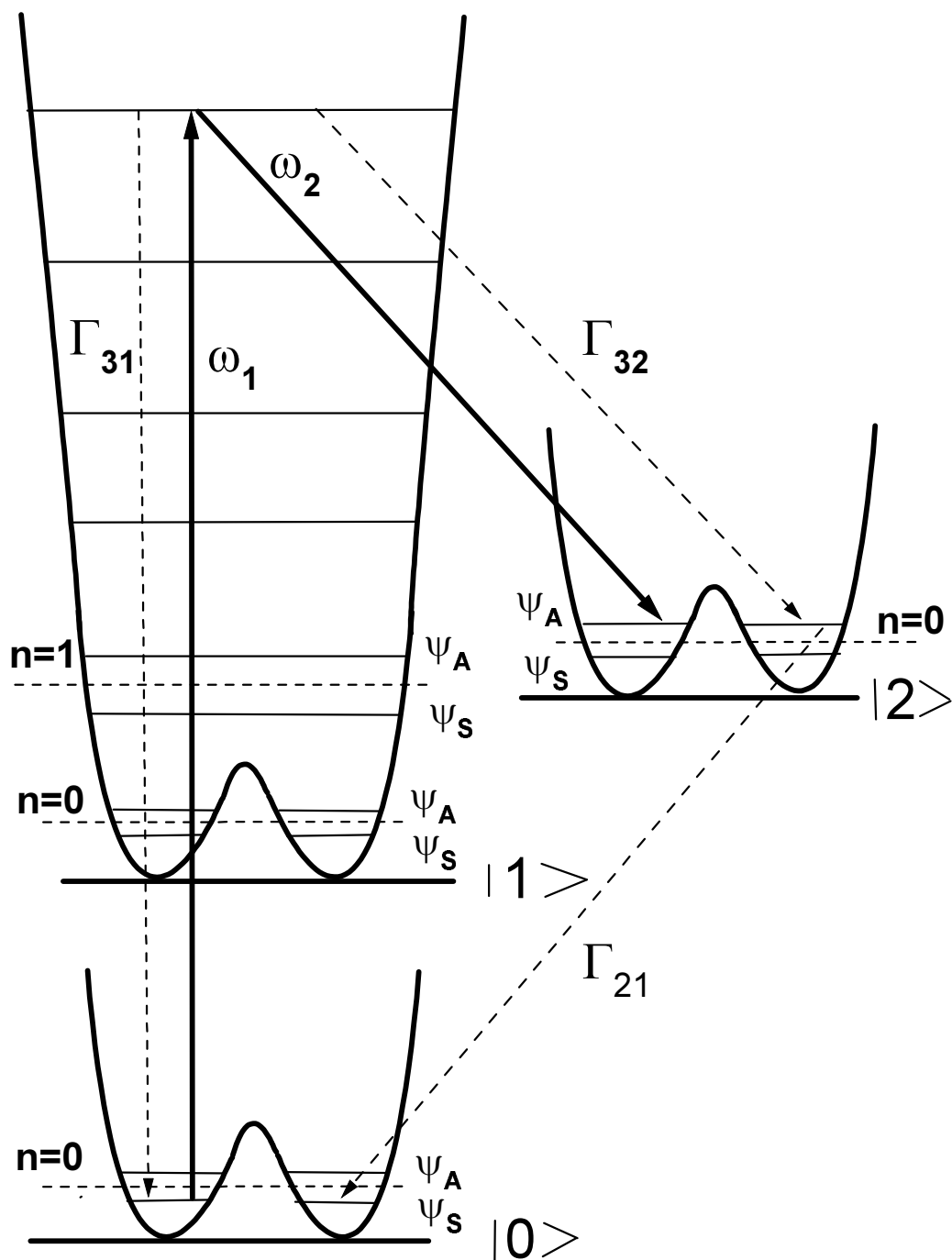


Рис. 7: Возбуждение динамической хиральности в парах HOOD резонансной рамановской накачкой рабочего перехода инфракрасными лазерными импульсами длительностью $\tau \sim 10^{-6}$ с.

где $\Gamma_{12}^e, \Gamma_{32} = \Gamma_{31} = \Gamma$ — скорости чистой дефазировки рабочего перехода и неупругой дефазировки населенности верхнего дополнительного состояния соответственно, δ_D — доплеровская отстройка от резонанса на переходе $|\Psi_S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |\Psi_E\rangle \otimes |1\rangle$, ϑ, φ — ориентационные углы О – О связи, $g \sim \frac{ea_O \sqrt{I_p}}{\hbar}$ — частота Раби дипольного перехода, I_p — интенсивность накачки. $\Im m \tilde{\rho}_{21}$ имеет аналогичный вид, а степень динамической хиральности $\chi = \tilde{\rho}_{21} e^{i(\omega_{12}t - (k_1 - k_2)z)} + \tilde{\rho}_{12} e^{-i(\omega_{12}t - (k_1 - k_2)z)}$.

Существенную роль при наведении динамической хиральности длинными инфракрасными импульсами играет доплеровская отстройка. Так, если для точного резонанса в Λ -системе при усреднении (20) по ориентационным углам максимальное значение степени динамической хиральности $\chi_{max} \sim 0.4$, то, с учетом эффекта Доплера, эта величина становится на порядок меньше, $\chi_{max} \sim 0.08$, причем насыщение наблюдается при $g \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, т. е. при $I_p \sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$ (рис. 8). Последнее легко достигается с использованием миллиджоулевых лазеров с длительностью импульсов $\tau_p \sim 10^{-6} \text{ с}$.

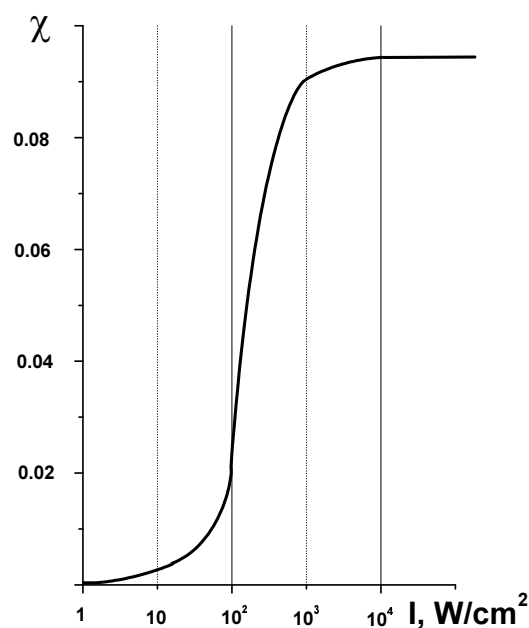


Рис. 8: Зависимость χ от интенсивности импульсов резонансной рамановской накачки динамической хиральности в парах НОООД с учетом влияния эффекта Доплера.

4 Детектирование динамической хиральности на основе НОА-КАРС

В данном разделе проведен количественный анализ сигнала НОА-КАРС (пп. 4.1), 4.3), который возникает при рассеянии одной из волн рамановской накачки на индуцированной этой накачкой стоячей волне гирации (или динамической хиральности). В пп. 4.2 установлена поляризационная конфигурация бигармонической накачки, при которой происходит эффективная дискриминация сигнала НОА-КАРС на фоне более интенсивных дипольных сигналов КАРС. В пп. 4.3 на основе численного анализа показаны преимущества использования паров НООД по сравнению с парами перекиси водорода.

4.1 Расчет интенсивности сигнала НОА-КАРС при фотовозбуждении динамической хиральности в парах H_2O_2 и НООД

В настоящей работе предлагается схема одновременного наведения и зондирования динамической хиральности посредством НОА-КАРС (нелинейная оптическая активность в схеме когерентного антистоксова рассеяния света). Как известно, процесс НОА-КАРС протекает исключительно только в хиральных (гиротропных) средах [33]. Однако, измерения НОА-

КАРС в [33] проводились по отношению к хирально чистым средам органических молекул, при этом нелокальный отклик на антистоксовой частоте (квадрупольная поляризация $\mathbf{P}^{(3)Q}$) для любой бигармонической накачки предопределен наличием в растворе зеркально-асимметричных биоорганических молекул. В случае же среды с наведенной ДХ механизм НОА-КАРС имеет несколько иной физический смысл. В пп. 3.2 было показано, что наведение ДХ в рацемической смеси молекул H_2O_2 или HOOD бигармонической накачкой физически означает возбуждение стоячей волны гирации в парах H_2O_2 или HOOD на рамановской частоте $\omega_1 - \omega_2$. На ней в свою очередь и рассеивается зондирующая волна, которая в нашем случае является одновременно и импульсом накачки с частотой ω_1 . Рассеянный таким образом полезный сигнал распространяется с частотой $2\omega_1 - \omega_2$, т. е. является антистоксовым.

Т. к. вектор гирации распространяется на разностной частоте $\omega_1 - \omega_2$, то из (13) получаем общее выражение для квадрупольной поляризации на антистоксовой частоте в парах H_2O_2 , HOOD с наведенной хиральностью:

$$\vec{P}^{(3)Q}(\omega_a) = \frac{i}{2}N[\vec{d}(\omega_1 - \omega_2) \times \vec{E}(\omega_1)], \quad \omega_a = 2\omega_1 - \omega_2, \quad (21)$$

где N — концентрация паров H_2O_2 или HOOD, $\vec{E}(\omega) = \vec{e}_{\omega_1}\mathcal{E}_{\omega_1}e^{i\omega_1 t}$. Выражение (21) для поляризации $\vec{P}^{(3)Q}(\omega_a)$ определяет поляризационные свойства сигнала НОА-КАРС в зависимости от поляризации зондирующего импульса.

С учетом (21) в приближении медленно меняющихся амплитуд запишем волновое уравнение для амплитуды \mathcal{E}_a сигнала НОА-КАРС, когда импульсы рамановской накачки распространяются коллинеарно:

$$2ik_a \frac{\partial \mathcal{E}_a(\xi, z)}{\partial z} e^{i(\omega_a t - k_a z)} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(3)Q}(\omega_a), \quad (22)$$

где k_a — волновой вектор сигнала НОА-КАРС, $\xi = t - \frac{z}{c}$ — бегущая координата, c — скорость света в парах H_2O_2 или HOOD.

При коллинеарном распространении импульсов рамановской накачки с хорошей степенью точности выполняется условие фазового синхронизма $\vec{k}_a \sim 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$. Тогда из (22) с учетом (13), (21) получаем следующие выражения для амплитуды \mathcal{E}_a НОА-КАРС сигнала и его вектора поляризации \vec{e}_a на выходе из активной среды:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_a &= \frac{\omega_a^2}{2k_a c^2} \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} k a_O \langle \cos^2 \vartheta \tilde{\rho}_{21}(\varphi, \vartheta) \rangle_{\varphi, \vartheta} \mathcal{E}_{\omega_1} L, \\ \vec{e}_a &= \frac{1}{k} [\vec{k} \times \vec{e}_{\omega_1}], \end{aligned} \quad (23)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m_e}$ — плазменная частота, k — волновой вектор зондирующего импульса, L — длина активной среды.

Из (23) следует, что интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a = /8\pi(\Re e^2 \mathcal{E}_a + \Im m^2 \mathcal{E}_a)$ зависит как от интенсивностей бигармонической накачки и зондирующего импульса, так и от поляризационных свойств этих импульсов, определяющих значение степени хиральности χ после усреднения по изотропно распределенным ориентационным углам $O - O$ связи. Например, в пп. 3.3 было показано, что для циркулярно-поляризованных импульсов бигармонической накачки с противоположными вращениями векторов поляризации $\chi = 0$, и, следовательно, $I_a = 0$.

4.2 Дискриминация сигнала НОА-КАРС

Важным обстоятельством при выборе поляризационных схем бигармонической накачки является то обстоятельство, что наряду с полезным сигналом, вообще говоря, мы имеем гораздо более сильный когерентный фон, являющийся следствием антистоксова рассеяния на колебательно-вращательных осцилляциях ядерной конфигурации молекулы или сильного электронного нерезонансного рассеяния. Дискриминация полезного сигнала НОА-КАРС осуществляется с помощью трех поляризационных конфигураций бигармонической накачки [33]:

а) Векторы поляризации импульсов накачки сонаправлены, и регистрируется антистоксов сигнал, плоскость поляризации которого перпендикулярна плоскости поляризации импульсов накачки.

б) Векторы поляризации импульсов накачки взаимно ортогональны, при этом плоскость поляризации антистоксова полезного сигнала перпендикулярна плоскости поляризации зондирующего импульса.

в) Импульсы накачки циркулярно поляризованы и имеют различные направления вращения векторов поляризации, при этом в силу закона сохранения момента импульса фотона полностью подавляется дипольная нелинейная поляризация на антистоксовой частоте [34].

Использование первой поляризационной конфигурации рамановской накачки в эксперименте является более предпочтительным по сравнению с остальными, т. к. при использовании второй схемы полезный сигнал НОА-КАРС имеет сильную засветку от волны накачки, а в случае третьей схемы согласно полученным результатам в пп. 3.3 среда остается рацемической $I_a = 0$. Схема эксперимента для регистрации сигнала НОА-КАРС при возбуждении динамической хиральности приведена на рис. 9, как в случае нерезонансной рамановской накачки оптическими пикосекундными импульсами, так и в случае резонансной рамановской накачки инфракрасными длинными импульсами. Плоскость поляризации сигнала НОА-КАРС при использовании рамановской накачки с коллинеарными векторами поляризации согласно (21) перпендикулярна к плоскости поляризации зондирующего импульса.

4.3 Численные оценки и обсуждение результатов

Расчет интенсивности сигнала НОА-КАРС I_a проводился в приближении заданного поля накачки, т. к. $I_p \gg I_a$. Поляризация рамановской накачки приведена на рис. 9. Для получения численных оценок использовались следующие параметры: $N \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — концентрация исследуемых паров при $T = 300 \text{ К}$ и атмосферном давлении, $l \sim 10 \text{ см}$ — длина кюветы. Из уравнений (23) для амплитуды сигнала НОА-КАРС в приближении заданного поля окончательно получим следующие результаты для интенсивности I_a сигнала НОА-КАРС в случае H_2O_2 и HOOD для нерезонансной рамановской накачки оптическими пикосекундными импульсами и резонансной рамановской накачки с использованием длинных инфракрасных импульсов:

а) При нерезонансном рамановском возбуждении ДХ в H_2O_2 пикосекундными оптическими лазерными импульсами длительностью $\tau \sim 10^{-11} \text{ с}$ степень хиральности $\chi \sim 10^{-3}$ для максимально возможных интенсивностей накачки $I_1, I_2 \sim 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ (пп. 3.3). В этом случае интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a \sim 10^2 \text{ Вт/см}^2$. Для паров HOOD $\chi \sim 0.25$ при насыщающих интенсивностях накачки $I_1, I_2 \sim 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ (п. 3.3). Интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a \sim 10^8 \text{ Вт/см}^2$.

б) При резонансном рамановском возбуждении ДХ в HOOD длинными инфракрасными импульсами $\chi \sim 0.08$ для насыщающих интенсивностей накачки $I_1, I_2 \sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$ (пп. 3.4). При этом интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a \sim 2.5 \text{ Вт/см}^2$.

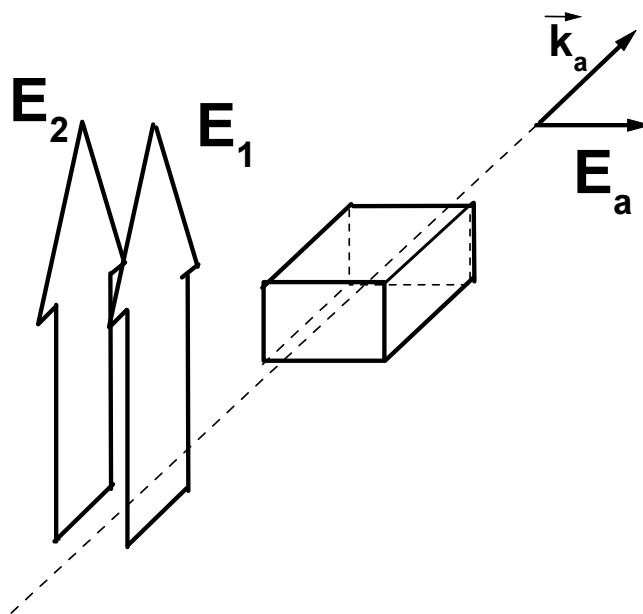


Рис. 9: Схема возбуждения и зондирования ДХ в парах H_2O_2 или HOOD на основе НОА-КАРС.

При экспериментальном осуществлении рассмотренной схемы возбуждения и зондирования ДХ на основе НОА-КАРС предлагается использовать в качестве активной среды пары молекул подобных НООД, которые не обладают симметрией C_2 . При этом важно отметить, что для насыщающих интенсивностей импульсов нерезонансной рамановской накачки, при которых $\chi \sim 0.25$, квадрупольная поляризуемость $P^{(3)Q}(\omega_a)$ по порядку сопоставима с дипольной поляризуемостью $P^{(3)D}(\omega_a)$ когерентного фона, для которого нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)D} \sim 10^{-15}$ ед. СГСЭ. Это означает, что сигнал НОА-КАРС в рассмотренной схеме возбуждения и детектирования динамической хиральности значительно превышает неустранимые шумовые эффекты, связанные, например, с незначительной анизотропией среды, которая наводится при использовании столь сильных интенсивностей. В случае же H_2O_2 выделение сигнала НОА-КАРС на фоне когерентного шума представляется весьма проблематичным.

5 Сводка основных результатов

1. Установлена необходимость использования хирального поля для обеспечения — хотя бы в один заданный момент времени — ненулевого среднего значения степени хиральности χ , характеризующей превышение количества энантиомеров одного типа, усредненного по всем переменным молекулы (пп. 2.1).
2. Установлено существование двух типов фотоиндуцированной хиральности — стабильной и динамической, которые для своего описания требуют использования двух качественно различных характеристик хиральности среды — степени хиральности и динамической степени хиральности, соответственно (пп. 2.1, пп. 3.2).
3. Выявлено прямое соответствие между динамически хиральным состоянием молекулы H_2O_2 , образованным когерентной суперпозицией собственных ротационно-торсионных состояний, и перепутанными состояниями двух двухуровневых атомов (пп. 3.2).
4. Предложены и рассчитаны две схемы возбуждения динамической хиральности рамановской накачкой. Одна из них основана на использовании нерезонансных оптических пикосекундных импульсов, а другая — на использовании инфракрасных микросекундных импульсов, частоты которых удовлетворяют условиям резонанса в Λ -конфигурации ротационно-торсионных уровней молекулы НООД. Выявлено, что в случае молекулы H_2O_2 вследствие запрета на комбинационно-активные переходы степень наведенной динамической хиральности на три порядка меньше, чем в случае изотомера НООД. (Пп. 3.3, 3.4).

5. Предложена и рассчитана схема детектирования динамической хиральности на основе НОА-КАРС.

6 Выводы

Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы.

Как следует из расчетов, выполненных в дипломной работе, обе предложенные схемы лазерной накачки отвечают поставленной цели дипломной работы, т. е. обеспечивают возможность лазерной дистилляции рацемической смеси хиральных молекул в парах изотомера перекиси водорода НООД. Преимуществом предложенных схем в случае молекулы НООД является возможность использования только дипольно-активных переходов. В случае перекиси водорода из-за необходимости использования квадрупольных переходов выходной сигнал НОА-КАРС, несущий информацию о наведенной динамической хиральности, для умеренных интенсивностей полей накачки не превышает уровень неустраняемых шумов, характерных для схем НОА-КАРС.

Выявленное в работе требование хиральности поляризационной конфигурации лазерного поля накачки является необходимым критерием экспериментальной реализуемости лазерной дистилляции изотропной рацемической смеси стабильных энантиомеров с использованием только дипольных взаимодействий.

Основываясь на предложенных схемах и результатах их теоретического анализа, целесообразно начать экспериментальное опробирование методов лазерного управления хиральностью с исследования паров изотомера перекиси водорода НООД.

Список литературы

- [1] F.Hund, Z. Phys. **43**, 805 (1927).
- [2] R. A. Harris and L. Stodolsky, Phys. Lett. **B 78**, 313 (1978).
- [3] M. Quack, J. Chem. Phys. **69**, 1282 (1978).
- [4] M. Quack, Chem. Phys. Lett. **132**, 147 (1986).
- [5] Л. Л. Морозов, В. И. Гольданский, Вестн. АН СССР, № 6, 54 (1984).
- [6] В. И. Гольданский, В. В. Кузьмин, УФН, **157**, 3 (1989).
- [7] Y. Berlin, A. Burin, V. Goldanskii, Z. Phys. **D 37**, 333 (1996).
- [8] R. Meyer, H. H. Gunthard, J. Chem. Phys. **50**, 353 (1969).
- [9] J. Kucirka and A. Shekhtman, Phys. Lett. A **221**, 273 (1996).
- [10] J. Shao and P. Hangi, J. Chem. Phys. **107**, 23 (1997).
- [11] A. Salam and W. Meath, Chem. Phys. Lett. **277**, 199 (1997).
- [12] J. Cina and R. A. Harris, J. Chem. Phys. **100**, 2531 (1994).
- [13] R. Marquardt and M. Quack, Z. Phys. **D 36**, 229 (1996).
- [14] M. Shapiro, E. Frishman and P. Brumer, Phys. Rev. Lett. **84**, 1669 (2000).
- [15] Y.Fujimura, L. Gonzalez et al., Chem. Phys. Lett. **306**, 1 (1999).
- [16] M. Osipov, B. Pickup, D. Dunmur, *Mol. Phys.* **84**, 1193 (1995).
- [17] A. Harris, R. Kamien, and T. Lubensky, *LANL e-print cond-mat/9901174* (1999).
- [18] Б. А. Гришанин, *Квантовые случайные процессы. Курс лекций*, расположен в интернет по адресу <http://comsim1.ilc.msu.su/people/grishanin/index.html> (2000).
- [19] В. А. Grishanin, V. N. Zadkov, *Nonlinear Optics*, **23**, 285 (2000).
- [20] С. С. Бычков, Б. А. Гришанин, В. Н. Задков, *Лазерный синтез хиральных молекул в изотропных рацемических средах*, *ЖЭТФ* (в печати).
- [21] Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике*, Наука, Москва, 1970.
- [22] А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва, 1973.

- [23] B. Fehrensen, D. Luckhaus, M. Quack, Chem. Phys. Lett., **300**, 312 (1999).
- [24] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht, J. Chem. Phys., **42**, 1931 (1965).
- [25] J. M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. W. C. Johns, B. Cardi, J. Chem. Phys., **91**, 1504 (1989).
- [26] W. B. Cook, R. H. Hunt, W. N. Shelton, F. A. Flaherty, J. Mol. Spectr., **171**, 91 (1994).
- [27] В.Тюлин, П. Бачи-Том, В. Матвеев, *Вестник Московского Университета*, сер. Химия, Сер.2, **39**, 75, (1998).
- [28] B. Kuhn, R. Rizzo, D. Luckhaus, M. Quack, M. Suhm, J. Chem. Phys., **111**, 2565 (1999).
- [29] C. H. Bennet, D. P. DiVincenzo, J. Smolin, and W. K. Wothers, *Phys. Rev. A* **54**, 3824 (1996).
- [30] М. В. Волькенштейн, *Молекулярная оптика*, Гостехиздат, Москва, 1951.
- [31] L. D. Barron, *Molecular light scattering and optical activity*, Cambridge, Cambridge University Press, 1982.
- [32] W. Kuhn, Zs. Phys. Ch. B **7**, 292 (1930).
- [33] Н. И. Коротеев, Квантовая электроника, **21**, 1063 (1994).
- [34] С. А. Ахманов, Н.И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва, 1981.