

**Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова**

**Фотовозбуждение динамической
хиральности в парах H_2O_2 и HOOD**

Курсовая работа студента 525 группы
Бычкова С.С
Научный руководитель
Гришанин Б.А.

Москва 2000

Содержание

1	Вводная часть	3
1.1	Хиральность как загадка природы	3
1.2	Проблема дистилляции рацемической смеси	4
2	Цель работы и постановка задачи	5
3	Понятие динамической и стабильной хиральности	5
4	Методы наведения и обнаружения динамической хиральности в H_2O_2 и HOOD	7
4.1	Свободная динамика H_2O_2 и HOOD.	7
4.2	Фотоиндуцированная динамика H_2O_2 и HOOD	10
4.3	Нерезонансное рамановское возбуждение динамической хиральности . .	11
4.4	Резонансное рамановское возбуждение динамической хиральности . . .	12
4.5	Схема детектирования динамической хиральности на основе НОА-КАРС	15
4.6	Численные оценки и обсуждение результатов	19
5	Выводы	20

1 Вводная часть

1.1 Хиральность как загадка природы

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 (Levo-) и правозакрученный (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 асимметричным воздействием, а с самоорганизацией хиральности в изначально рацемической смеси [5]. Однако, анализ этих направлений решения парадокса Хунда, проведенный в обзоре [6], указывает на их недостаточность.

Другая проблема связана с поиском возможностей управления хиральностью в стабильных энантиомерах. В последнее время активно обсуждается применение для этой цели воздействия лазерными импульсами [7]–[12]. При этом развитие оптических методов управления хиральностью имеет большое значение не только для изучения фундаментальных свойств хиральных молекул, но и в качестве важного практического приложения в химии. Речь идет о реакциях, в ходе которых образуется нерацемическая смесь исходного реагента (хиральной молекулы) через образование промежуточного нестабильного энантиомера. Последний до распада подвергается действию коротких лазерных импульсов и за счет них преобразуется в свой зеркальный антипод управляемым образом (рис. 1). Такой механизм преобразования рацемической смеси в химии известен под названием AAS (Absolute Asymmetric Synthesis — абсолютный асимметричный синтез).

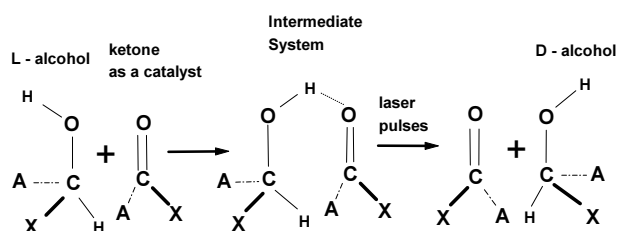


Рис. 1: Механизм преобразования рацемической смеси через химические реакции.

Отметим, что применение лазерных импульсов к управлению хиральностью на данной ступени исследований ограничивается трудно преодолимым фактором, который заключается в том, что взаимодействие коротких лазерных импульсов с большими биомолекулами приводит к возбуждению многих степеней свободы молекулы помимо реакционных. Такое перераспределение энергии импульсов по многим степеням свободы естественно приводит к исчезновению эффекта. По этой причине схемы управления хиральностью в биомолекулах лазерными импульсами, предложенные в [7]–[12], пока не реализованы. Более того, оказывается, что влиянием нереакционных степеней свободы на фотоиндуцированную динамику энантиомера нельзя пренебрегать даже в случае простейших неорганических хиральных молекул. В [7]–[12] во внимание принималась динамика только реакционной координаты. Анализ этой проблемы является центральным моментом настоящей курсовой работы.

1.2 Проблема дистилляции рацемической смеси

В неживой природе левые и правые энантиомеры содержатся в равных количествах, т. е. в виде рацемической смеси. В этом случае проблема управления хиральностью сводится к преобразованию рацемической смеси в нерацемическую.

Общая идея такого управления, объединяющая предложенные модели [7]–[12], 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 [7], [8]. Однако, оценки для процентного соотношения энантиомеров в этом случае дают неутешительный для экспериментального осуществления результат — разница составляет лишь $10^{-6}\%$. В [11] предложена схема преобразования рацемической смеси алкалоидных молекул. Для хиральных молекул H_2POSH , у которых время туннелирования между зеркальными изомерами $T_{\text{tun}} \sim 630$ пс, предлагалась схема возбуждения эллиптически поляризованными импульсами с длительностью $\tau \sim 60$ пс [12].

Во всех приведенных моделях считалось, что в основном электронном состоянии молекула обладает характерным симметричным двухъямным потенциалом по реакционной координате, и фотоиндуцированная динамика полагалась одномерной. Причем все нереакционные координаты считались фиксированными. В настоящей работе на примере H_2O_2 показано, что необходимо учитывать динамику вращательных степеней свободы при возбуждении динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD . Отсюда можно сделать вывод, что учет вращательных степеней свободы без дополнительной ориентации молекулы, вероятно, приводит к полному исчезновению эффекта дистилляции рацемической среды по схемам [7]–[12]. Более того, в случае более сложных хиральных молекул чем H_2O_2 и HOOD необходимо учитывать влияние взаимодействий между внутримолекулярными степенями свободы на фотоиндуцированную динамику энантиомера. До сих пор остается открытым вопрос о перераспределении энергии коротких импульсов по многим степеням свободы стабильного энантиомера.

В настоящей работе рассматривается фотоиндуцированная динамика простейшей хиральной молекулы H_2O_2 с целью выявления новых методов дистилляции рацемической смеси. Отличительной особенностью свободной динамики H_2O_2 является быстрое время туннелирования между зеркальными изомерами $T_{\text{tun}} \sim 2 \cdot 10^{-12}$ с, и, следовательно, молекула H_2O_2 не имеет стабильных изомерных состояний. Эффект преобразования

рацемической смеси молекул H_2O_2 лазерными импульсами сводится к возбуждению динамической хиральности, определение которой приведено в п. 3. В п. 4.3, п. 4.4 обсуждаются различные методы наведения динамической хиральности, в п. 4.5 приводится схема детектирования динамической хиральности посредством НОА-КАРС.

2 Цель работы и постановка задачи

Целью курсовой работы является исследование фотоиндуцированной динамики молекул H_2O_2 и HOOD с целью выявления характерных особенностей фотоиндуцированной динамики стабильных неорганических энантиомеров при возбуждении нерацемической смеси.

В курсовой работе решаются следующие задачи:

1. Обобщение определения для вероятности изомерного состояния хиральной молекулы с учетом динамики нереакционных координат (п. 3).
2. Оценка степени влияния вращательных степеней свободы H_2O_2 при формировании отклика на лазерное возбуждение динамической хиральности (п. 4.2).
3. Анализ схем фотовозбуждения динамической хиральности в парах H_2O_2 и ее изотомерах при комнатных температурах и атмосферном давлении (п. 4.2, п. 4.3).
4. Расчет схемы детектирования динамической хиральности, индуцированной в парах H_2O_2 и HOOD (п. 4.4).

3 Понятие динамической и стабильной хиральности

Для определения динамической и стабильной хиральности воспользуемся теорией Хунда (1927), в которой считается, что любая хиральная молекула обладает симметричным двухъямным потенциалом 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 $T_{\text{tun}} \sim 2 \cdot 10^{-12}$ с. Хотя P_L и является осциллирующей величиной для одной выделенной молекулы, тем не менее рассматривая статистический ансамбль молекул, необходимо усреднить выражение для P_L по $\Delta\phi$, тогда получим, что $P_L = P_D = 1/2$ для любых хиральных молекул (рацемическая смесь). В случае неорганических хиральных молекул смесь зеркальных антиподов всегда является рацемической.

Из выражения для вероятности обнаружения левого изомера P_L можно сделать два ключевых вывода. Во-первых, при $\delta \sim 0$ (высокий потенциальный барьер) хиральная молекула однозначно находится либо в левой яме двухъямного потенциала, либо в правой, а усреднение по статистической фазе $\Delta\phi$ определяет равномерное распределение хиральных молекул по L - и D -состояниям (рацемическая смесь стабильных энантиомеров). Во-вторых, при $\delta \sim 10 \text{ см}^{-1}$ (низкий потенциальный барьер) каждая выделенная молекула претерпевает быстрые осцилляции между зеркальными изомерами, однако, в ансамбле эти осцилляции расфазированы (т. е. реализуется некогерентная суперпозиция симметричного и антисимметричного состояний). В этом случае также $P_L = P_D = 1/2$ (например, рацемическая смесь молекул H_2O_2 или HOOD). Управление хиральностью в обоих случаях лазерными импульсами сводится к преобразованию рацемической смеси в нерацемическую, однако, имеет разный физический смысл в этих случаях. В первом случае необходимо реализовать механизм асимметрии переходов $|L\rangle \rightarrow |D\rangle$, $|D\rangle \rightarrow |L\rangle$ (п. 5.2). Во втором же случае необходимо получить когерентную суперпозицию $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$, что возможно осуществить лазерными импульсами (п. 4.2, п. 4.3). При этом очевидно, что зависимость вероятности нахождения молекулы в левом состоянии $P_L \propto \cos \delta t$ имеет вид когерентных осцилляций, которым мы сопоставим термин *динамическая хиральность* (ДХ).

В более сложных случаях расчет полученного выражение для P_L целесообразно выполнять с использованием матрицы плотности. Для этого введем оператор проектирования на подпространство левых состояний $\hat{P}_L = |L\rangle\langle L| \otimes \hat{I}$, где \hat{I} — единичный оператор в гильбертовом пространстве базисных состояний, описывающих состояние молекулы по всем нереакционным координатам. Обобщенную матрицу плотности всей системы, невозмущенной внешними полями, представим в виде прямого произведения $\hat{\rho}_0 \otimes \hat{\tilde{\rho}}_0$, где $\hat{\rho}_0$ — матрица плотности, описывающая состояние свободной системы по реакционной координате, $\hat{\tilde{\rho}}_0$ — матрица плотности, описывающая состояние свободной системы по всем нереакционным координатам. Отметим, что в данном случае взаимодействие между реакционной и нереакционными координатами пренебрежимо мало. Тогда с учетом воздействия внешних полей на хиральные молекулы вероятность обнаружения левого изомера P_L определяется как квантовомеханическое усреднение оператора \hat{P}_L :

$$P_L = \text{Tr} \hat{P}_L \mathcal{S} \left(\hat{\rho}_0 \otimes \hat{\tilde{\rho}}_0 \right), \quad (1)$$

где $\mathcal{S} = \hat{U}_0 \hat{U}_I \odot \hat{U}_0^{-1} \hat{U}_I^{-1}$,

$$\hat{U}_0 = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t \right), \quad \hat{U}_I = \text{T} \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{U}_0^{-1} \hat{H}_{\text{int}} \hat{U}_0 d\tau \right),$$

T — оператор хронологического упорядочения. В выражении (1) не учитываются релаксационные процессы. Это связано с тем, что управление хиральностью в H_2O_2 предпо-

лагается осуществить пикосекундными или фемтосекундными импульсами, и, следовательно, релаксацией можно пренебречь. Однако, в некоторых особых случаях релаксация играет решающую роль (п. 4.3).

Важно отметить, что определение (1) для P_L имеет более универсальный вид, чем определение P_L через волновые функции $\psi_S(\theta)$ и $\psi_A(\theta)$, т. к. в (1) автоматически включается динамика нереакционных координат. Это особенно важно в случае многомерной фотоиндуцированной динамики энантиомера, когда некоторые нереакционные координаты наряду с реакционной возбуждаются резонансным образом. Причем это уже видно на примере фотоиндуцированной динамики простейшей хиральной молекулы H_2O_2 (п. 4.2), (п. 4.3). Определение P_L через волновые функции имеет наглядный вид только в одномерном случае.

4 Методы наведения и обнаружения динамической хиральности в H_2O_2 и HOOD

4.1 Свободная динамика H_2O_2 и HOOD.

В самом общем случае внутримолекулярная динамика простейшей хиральной молекулы с последовательно соединенными радикалами ABCD описывается в обобщенных внутренних координатах $\theta, \theta_1, \theta_2, r_1, r_2, r_3$ (см. рис. 2).

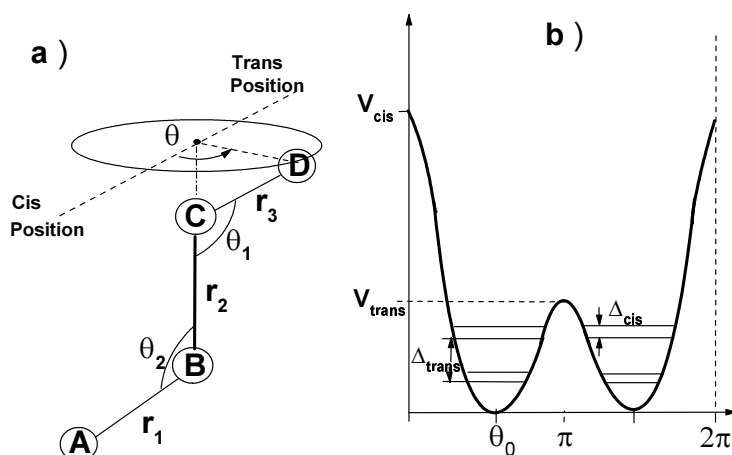


Рис. 2: а) Общий вид пространственной конфигурации молекулы ABCD и выбор внутримолекулярных степеней свободы, θ — торсионный угол (реакционная координата); б) Общий вид двухямного потенциала по торсионному углу

Хиральные свойства таких молекул проявляются через состояния по торсионному углу θ . Полное описание молекулы с учетом ее вращения как целого включает также эйлеровы углы, которые характеризуют в данном случае вращение асимметричного квантового волчка. В модели резонансного воздействия лазерного поля на динамику молекулы по торсионному углу мы можем положить, что значения $\theta_1, \theta_2, r_1, r_2, r_3$ фиксированы, а торсионно-вибрационные (torsion-bending coupling) и кинематические связи пренебрежимо малы. В случае H_2O_2 и HOOD такая модель подтверждается экспериментальными методами абсорбционной спектроскопии [13]. Тогда количество незави-

симых обобщенных координат редуцируется к четырем — одному торсионному и трем эйлеровым углам.

Для класса легких молекул ABCD типа характерные частоты туннелирования и вращения молекулы как целого сопоставимы. Следовательно, движение легких молекул, таких как H_2O_2 , CH_3OOCH_3 , HOOD с большой частотой туннелирования, описывается квантовомеханически и по торсионному углу и по вращательным степеням свободы.

Класс молекул ABCD типа можно разбить на две группы:

- 1) молекулы, обладающие C_2 симметрией (т.е. наличия в таких молекулах оси симметрии второго порядка). Простейший вариант — H_2O_2 .
- 2) асимметричные молекулы, не принадлежащие ни одной из групп симметрии, например, HOOD .

Такое деление необходимо потому, что для молекул первой группы накладываются правила отбора на дипольные переходы между состояниями ядерной конфигурации молекулы в основном невозбужденном электронном состоянии. Для молекул второй группы подобных запретов нет (п. 4.2).

Рассмотрим вращательное движение молекул H_2O_2 и HOOD , которое описывается через углы Эйлера $\varphi, \vartheta, \tilde{\theta}$. Углы Эйлера выбраны так, что $\tilde{\theta}$ описывает вращение молекулы как целого вокруг $\text{O} - \text{O}$ связи, а φ, ϑ задают ориентацию $\text{O} - \text{O}$ связи в лабораторной системе координат. При этом молекула H_2O_2 или HOOD имеет быстрое вращение вокруг $\text{O} - \text{O}$ связи за счет легких ядер и медленное вращение $\text{O} - \text{O}$ по ориентационным углам φ, ϑ . В адиабатическом приближении вращения ротатора $\text{O} - \text{O}$ можно считать классическими [14].

Тогда динамическими степенями свободы являются торсионный угол θ и ротационный $\tilde{\theta}$. Гамильтониан такого торсионно - ротационного движения молекулы имеет вид:

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{H}_\theta + \hat{H}_{\tilde{\theta}}, \\ \hat{H}_{\tilde{\theta}} &= -\frac{\hbar^2}{J_{\tilde{\theta}}} \frac{\partial^2}{\partial^2 \tilde{\theta}}, \\ \hat{H}_\theta &= -\frac{\hbar^2}{J_\theta} \frac{\partial^2}{\partial^2 \theta} + V(\theta),\end{aligned}\tag{2}$$

где $V(\theta)$ — симметричный двухъямный потенциал для основного электронного состояния молекулы (рис. 3). Специфичной особенностью легких молекул ABCD типа является тот факт, что энергетические уровни \hat{H}_θ дважды расщеплены, т. к. периодический потенциал $V(\theta)$ имеет два барьера — высокий *cis*-барьер и низкий *trans*-барьер (рис. 3). При этом основное состояние торсионного гамильтониана \hat{H}_θ расщепляется на четыре: $\psi_{SS}(\theta)$, $\psi_{SA}(\theta)$, $\psi_{AS}(\theta)$, $\psi_{AA}(\theta)$. Первый индекс соответствует *trans*-расщепленным состояниям, а второй — *cis*-расщепленным состояниям.

При возбуждении ДХ *cis*-расщеплением вследствие его малости можно пренебречь, так что эффект ДХ связан с возбуждением когерентной суперпозиции *trans*-расщепленных состояний, и, следовательно, вторые индексы у собственных состояний торсионного гамильтониана опускаются. При этом симметричные и антисимметричные состояния торсионного гамильтониана переобозначим как $|\psi_A\rangle$, $|\psi_S\rangle$. Из (2) следует, что собственными функциями ротационного гамильтониана $\hat{H}_{\tilde{\theta}}$ являются волновые функции вида: $|n\rangle = (\sqrt{2\pi})^{-1} e^{in\tilde{\theta}}$. Характерные частоты ротационного движения в случае H_2O_2 и HOOD сопоставимы с частотами торсионного движения, тогда как вращения ротатора $\text{O} - \text{O}$ на порядок медленнее ротационно-торсионных, вследствие чего в адиабатическом приближении они считаются классическими.

Собственные функции торсионно-ротационного гамильтониана \hat{H}_0 , очевидно, являются прямым произведением $|\psi_{A,S}\rangle \otimes |n\rangle$, а собственные значения являются простой суммой соответствующих собственных значений торсионного (\hat{H}_θ) и ротационного (\hat{H}_θ) гамильтонианов. В п. 4.2. обсуждаются правила отбора для дипольных переходов между торсионными и ротационными состояниями, при этом оказывается, что дипольные переходы между ротационными состояниями разрешены при условии $\Delta n = 1$, где n — квантовое число для ротационных состояний. Уже на этом этапе видно, что фотоиндуцированная динамика хиральных молекул не может рассматриваться без учета вращательных степеней свободы, и, следовательно, в принципе не может быть редуцирована к одномерной.

Частоты характерных переходов $|\psi_S\rangle \otimes |n\rangle \rightarrow |\psi_A\rangle \otimes |m\rangle$ для основного электронного состояния принадлежат инфракрасному диапазону. Эффективное резонансное возбуждение такого перехода при определенных условиях приводит к появлению недиагонального элемента матрицы плотности, что и означает наличие в среде 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 п. 4.3. 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 (п. 4.4).

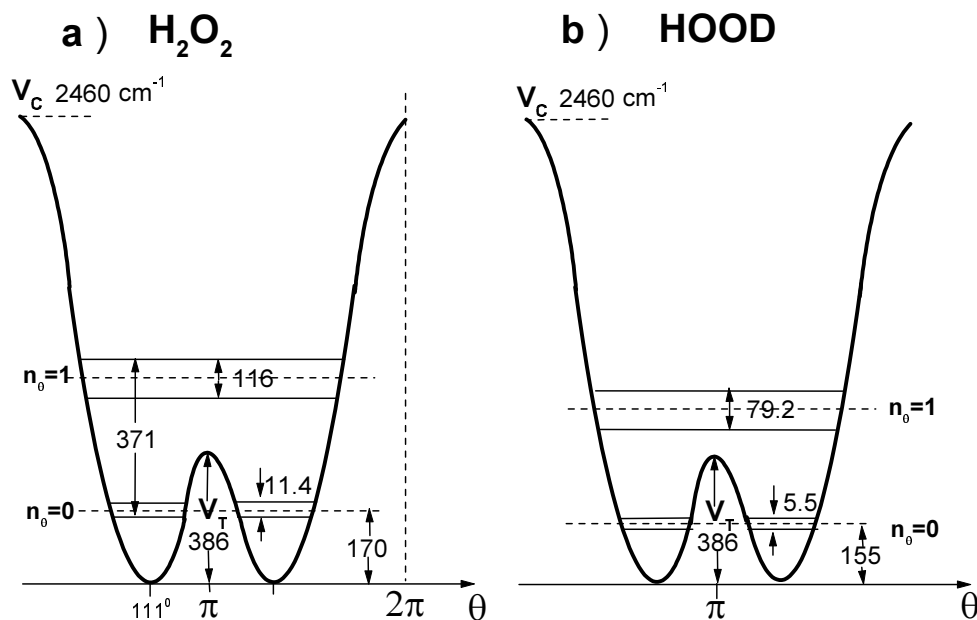


Рис. 3: Двухямный потенциал для а) H_2O_2 , trans- расщепление $\Delta_{\text{trans}} = 11.4 \text{ cm}^{-1}$ в основном состоянии с $n_\theta = 0$; б) HOOD , trans- расщепление $\Delta_{\text{trans}} = 5.5 \text{ cm}^{-1}$ в основном состоянии с $n_\theta = 0$.

4.2 Фотоиндуцированная динамика H_2O_2 и HOOD

При рассмотрении свободной динамики H_2O_2 и HOOD мы показали, что движение таких молекул можно представить в виде быстрого ротационно-торсионного движения и медленного вращения ротатора O – O, которое можно считать классическим (п. 4.1). В этом случае фотоиндуцированная динамика матрицы плотности ротационно-торсионного состояния H_2O_2 и HOOD рассчитывается при фиксированных ориентационных углах φ , ϑ ротатора O – O, а результат для вероятности P_L усредняется по φ , ϑ как классическим параметрам. Таким образом, с учетом классических вращательных степеней свободы определение (1) вероятности P_L для H_2O_2 и HOOD имеет вид:

$$P_L = \left\langle \text{Tr} \hat{P}_L \mathcal{S} (\hat{\rho}_\theta \otimes \hat{\rho}_{\hat{\theta}}) \right\rangle_{\varphi, \vartheta}, \quad (3)$$

где $\hat{\rho}_{\hat{\theta}}$ — матрица плотности для ротационного состояния невозмущенной системы, $\hat{\rho}_\theta$ — матрица плотности для торсионного состояния невозмущенной системы.

Гамильтониан взаимодействия ядерной конфигурации H_2O_2 , HOOD с лазерным полем, записанный в системе координат, жестко связанной с направлением O – O связи при фиксированных углах φ , ϑ (молекулярная система координат):

$$\hat{H}_{int} = - \sum_k q_k \vec{r}_k \vec{E}(\vec{r}_k) \quad (4)$$

в дипольном (\hat{H}_D) и квадрупольном (\hat{H}_Q) приближениях имеет различную четность по торсионному углу θ в случае H_2O_2 за счет наличия C_2 симметрии, т. е. \hat{H}_D - четный, в то время как \hat{H}_Q - нечетный [14]. Это означает, что разрешены только однофотонные $|\psi_S\rangle \rightarrow |\psi_A\rangle$ дипольные переходы, а квадрупольные соответственно запрещены. В случае HOOD разрешены любые однофотонные переходы между торсионными состояниями за счет отсутствия какой-либо симметрии. Кроме того, анализ выражения (4) показывает, что налагается жесткое правило отбора на дипольные переходы по ротационному углу: $\Delta n = 1$, что подтверждается в работе [13].

Хотя однофотонная накачка не запрещается правилами отбора, применение лазерного излучения в этом случае представляется нереальным, т. к. рассматриваемые переходы принадлежат далекому инфракрасному диапазону в случае H_2O_2 и HOOD, а для более тяжелых молекул этот диапазон смещается в микроволновую область. Поэтому удобнее осуществить возбуждение динамической хиральности бигармонической накачкой. В качестве возбуждаемого перехода в настоящей работе рассматривается $|\psi_S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |\psi_A\rangle \otimes |2\rangle$ переход. Включение в резонансный процесс различных ротационных состояний в данном случае связан с тем, что возбуждение когерентной суперпозиции только торсионных состояний $|\psi_S\rangle$ и $|\psi_A\rangle$ при невозмущенном ротационном движении H_2O_2 еще не означает возбуждение хиральности в среде. Это легко показать при расчете вектора гирации, описывающего взаимодействие электромагнитного поля с хиральной молекулой (п. 4.5). Таким образом, в процесс резонансного возбуждения бигармонической накачкой вовлекаются не только торсионные состояния $|\psi_A\rangle$ и $|\psi_S\rangle$, но и ротационные $|0\rangle$ и $|2\rangle$. Матрица плотности невозмущенной системы в этом случае имеет вид:

$$\hat{\rho}_\theta \otimes \hat{\rho}_{\hat{\theta}} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} n_{|0\rangle} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - n_{|0\rangle} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $n_{|0\rangle} \sim 0.7$ — населенность вакуумного ротационного состояния $|0\rangle$ при $T = 300$ К, последние строка и столбец в матрице плотности $\hat{\rho}_{\tilde{\rho}}$ для ротационной подсистемы обозначают первое ротационное состояние $|1\rangle$, не участвующее в резонансном процессе. Из выражения (3) следует, что при возбуждении когерентной суперпозиции $|\psi_S\rangle \otimes |0\rangle$ и $|\psi_A\rangle \otimes |2\rangle$ вероятность обнаружения молекулы в левом состоянии $P_L = 1/2 + \Re c_{A,2} c_{S,0}^*$, где $c_{A,2}$ — амплитуда вероятности для состояния $|\psi_A\rangle \otimes |2\rangle$, $c_{S,1}$ — амплитуда вероятности для состояния $|\psi_S\rangle \otimes |0\rangle$. Т. к. в резонанс вовлечены только два уровня ротационно-торсионной системы, то удобно рассматривать двухуровневое приближение, при этом введем следующие обозначения: $|\psi_S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |1\rangle$, $|\psi_A\rangle \otimes |2\rangle \rightarrow |2\rangle$, $P_L = 1/2 + \Re c_2 c_1^*$.

4.3 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 $\omega_{AS} \sim \omega_1 - \omega_2$ (ω_{AS} — частота рабочего перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$) (рис.4 а).

Выбор длительности импульсов бигармонической накачки определяется двумя основными факторами:

1) с одной стороны, длительности импульсов $\tau \ll \Gamma$, где $\Gamma \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ — скорость чистой дефазировки перехода в газе при комнатной температуре и атмосферном давлении [14],

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 $\tau \sim 10^{-11} \text{ с}$.

Анализ уравнений для матрицы плотности ротационно-торсионной системы в двухуровневом приближении, записанных в приближении вращающейся волны

$$\begin{aligned} 2\frac{\partial \tilde{\rho}_{21}}{\partial t} + 2i\delta_R \tilde{\rho}_{21} &= ign, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= 2i(g\tilde{\rho}_{12} - g\tilde{\rho}_{21}), \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$g = \frac{2}{\hbar^2} \sum_k \left[\frac{(H_D^{(1)} + H_Q^{(1)})_{2k} (H_D^{(-2)} + H_Q^{(-2)})_{k1}}{\omega_{k1} + \omega_2} + \frac{(H_D^{(-2)} + H_Q^{(-2)})_{2k} (H_D^{(1)} + H_Q^{(1)})_{k1}}{\omega_{k1} - \omega_1} \right], \quad (7)$$

показывает, что наведение динамической хиральности является следствием диполь-квадрупольного взаимодействия с полем для H_2O_2 и диполь-дипольного взаимодействия для HOOD . Различный характер взаимодействия лазерного поля с молекулой в этих двух случаях объясняется наличием правил отбора на дипольные переходы для H_2O_2 и отсутствием таковых для HOOD (п. 4.2).

В (6) использованы следующие обозначения: $\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21} \exp^{-i(\omega_{21}t - (k_1 - k_2)z)}$, $\tilde{\rho}_{21} = c_2^* c_1$, $\omega_{21} = \omega_1 - \omega_2$, $\delta_R \sim (k_1 - k_2)v$ — доплеровская рамановская расстройка. Для средних

тепловых скоростей v приобретает значения порядка 10^7 с^{-1} . В рассматриваемом случае частота Раби $g \gg \delta_R$ и, следовательно, ею можно пренебречь. $H_D^{(-1)}, H_Q^{(-1)}$ — 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 $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$; g — частота Раби.

Упрощающим обстоятельством для решения системы уравнений (6) в случае H_2O_2 является ограничение на интенсивности импульсов, $I < 10^{13} \text{ Вт/см}^2$ (интенсивности ионизации водорода). В этом случае для пикосекундных импульсов выполняется неравенство $\int_{-\infty}^{+\infty} g dt \ll 1$, и выражения для мнимой и действительной части ρ_{21} при фиксированных ориентационных углах ротатора O – O имеют вид

$$\begin{aligned} \Re \tilde{\rho}_{21}(\vartheta, \varphi) &\sim \frac{n_0}{2} \int_{-\infty}^t \Im g(\vartheta, \varphi) dt', \\ \Im \tilde{\rho}_{21}(\vartheta, \varphi) &\sim \frac{n_0}{2} \int_{-\infty}^t \Re g(\vartheta, \varphi) dt', \end{aligned} \quad (8)$$

где $n_0 \sim 1/2n_{|0\rangle}$ — начальная разность населенностей уровней рабочего перехода $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, ϑ, φ — ориентационные углы O – O связи.

Бигармоническое возбуждение динамической хиральности согласно (8) зависит от двух определяющих факторов:

1) от выбора пространственной конфигурации и типа поляризации импульсов накачки,

2) от интенсивности импульсов, причем согласно (8) $\rho_{21} \sim I$.

Последнее обстоятельство показывает, что в парах H_2O_2 реально можно достигнуть очень небольших значений $|\tilde{\rho}_{21}| \sim 10^{-3}$, даже используя предельные для спектроскопии интенсивности $I \sim 10^{12} \text{ Вт/см}^2$. Тем не менее, на основе НОА-КАРС эффект может быть обнаружен и в этом случае (п. 4.5). В случае же НООД отсутствие каких-либо правил отбора на дипольные переходы вследствие диполь-дипольного взаимодействия молекулы с бигармонической накачкой при решении системы (6) приводит к максимальному значению $|\tilde{\rho}_{21}| \sim 1/4$ и, соответственно, динамической хиральности при интенсивности накачки $I \sim 10^9 \text{ Вт/см}^2$.

Таким образом, использование в эксперименте паров НООД является гораздо более предпочтительным по сравнению с H_2O_2 .

4.4 Резонансное рамановское возбуждение динамической хиральности

Резонансное рамановское возбуждение ДХ в парах H_2O_2 и НООД предполагается осуществить длинными импульсами, частоты которых попадают в резонанс с верхним дополнительным уровнем (рис. 4б, 5). На наш взгляд, наведение ДХ при резонансном рамановском возбуждении имеет ряд преимуществ перед схемой возбуждения, рассмотренной п. 4.3. Во-первых, данная схема может быть использована для наведения динамической хиральности в молекулах ABCD типа, 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.

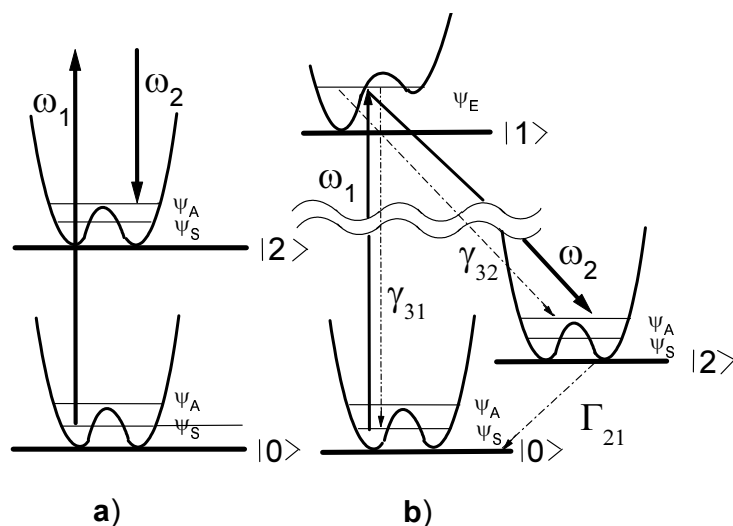


Рис. 4: Возбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD в случае а) нерезонансной рамановской накачки рабочего перехода оптическими пикосекундными импульсами; б) резонансной рамановской накачки рабочего перехода в H_2O_2 оптическими длинными импульсами.

Максимальная эффективность схем резонансной рамановской накачки (рис. 4б, 5) определяется наличием диполь-разрешенных переходов. Правила отбора на дипольные переходы в случае H_2O_2 (п. 4.2) для основного электронного состояния приводят к рассмотрению двух различных случаев. В случае H_2O_2 мы предлагаем реализовать наведение когерентной суперпозиции состояний рабочего перехода через возбуждение ахирального состояния ядерной конфигурации молекулы, которое принадлежит верхнему электронному терму. Причем форма торсионного потенциала верхнего электронного терма должна быть асимметричной (рис. 4б), в обратном случае снова налагаются правила отбора на дипольные переходы, и бигармоническая накачка рабочего перехода запрещена в дипольном приближении. Теоретические исследования возбужденных электронных состояний молекул H_2O_2 подтверждают наличие таких верхних электронных термов, соответствующих ахиральной ядерной конфигурации молекулы H_2O_2 [17]. Таким образом, ахиральное состояние по торсионному углу $|\psi_E\rangle$, принадлежащее верхнему электронному терму, предполагает существование дипольных переходов между торсионными состояниями $|\psi_S\rangle$, $|\psi_A\rangle$ и $|\psi_E\rangle$. С учетом состояний по ротационному углу верхний дополнительный уровень в рассматриваемой Λ -системе описывается волновой функцией $|\psi_E\rangle \odot |1\rangle$. В случае же HOOD дипольные переходы разрешены между любыми торсионными состояниями. Тогда в качестве верхнего дополнительного уровня выбирается состояние по торсионному углу, принадлежащее основному электронному терму, и ротационное с номером энергетического уровня $n_{\bar{g}} = 1$ (рис. 5).

Существенным отличием этой схемы возбуждения ДХ в HOOD от рассмотренной выше схемы возбуждения ДХ в H_2O_2 является использование лазерных импульсов, ча-

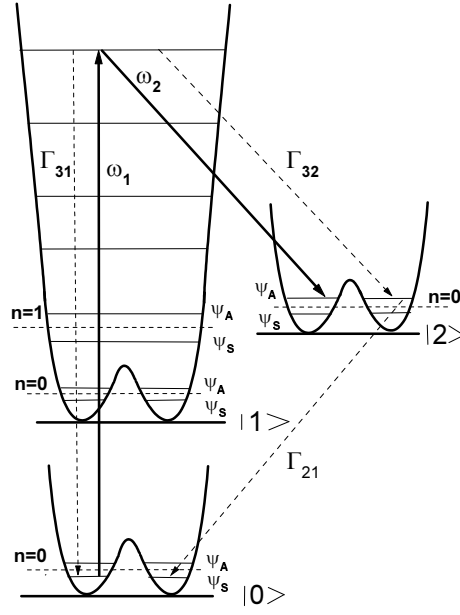


Рис. 5: Возбуждение динамической хиральности в парах HOOD резонансной рамановской накачкой рабочего перехода инфракрасными лазерными импульсами длительностью $\tau \sim 10^{-6}$ с.

стоты которых принадлежат инфракрасному диапазону $\omega_1, \omega_2 \sim 2000 \text{ см}^{-1}$. По остальным показателям эти схемы идентичны, поэтому количественные результаты для вероятности обнаружения левой конфигурации P_L совпадают.

В парах H_2O_2 или HOOD 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. 5), которые в свою очередь пропорциональны частоте столкновений $\nu \sim 10^{-9}$ с [14]. 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. 4b, рис. 5), то уравнения для матрицы плотности рассматриваются в стационарном ($\frac{\partial \tilde{\rho}_{ij}}{\partial t} \sim 0$) 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

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

для действительной части $\tilde{\rho}_{21}$ (для мнимой части выражение аналогично) дают следующий результат:

$$\Re \tilde{\rho}_{21} = - \frac{\sqrt{2} g^2 \Gamma (3 + \cos 2\vartheta - 2 \cos 2\varphi \sin^2 \vartheta)}{16 (\delta_D^2 + \Gamma^2) \Gamma_{12} + 3g^2 (2\Gamma + 3\Gamma_{12}) + g^2 (2\Gamma + 3\Gamma_{12}) (\cos 2\vartheta - 2 \cos 2\varphi \sin^2 \vartheta)}, \quad (9)$$

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], $\Gamma_{12}^e, \Gamma_{32} = \Gamma_{31} =$

Γ — 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.

Существенную роль при наведении динамической хиральности или $\Re \tilde{\rho}_{21}$ играет доплеровская отстройка. Так, если для точного резонанса в Λ -системе при усреднении (9) по ориентационным углам $\Re \tilde{\rho}_{21} \sim 0,2$, то, с учетом эффекта Доплера, максимальное значение этой величины становится на порядок меньше, $\Re \tilde{\rho}_{21} \sim 0,045$, причем насыщение наблюдается при $g \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$, т.е. при $I_p \sim 10^3 \text{ Вт/см}^2$ (рис. 6). Последнее легко достигается с использованием миллиджоулевых лазеров с длительностью импульсов $\tau_p \sim 10^{-6} \text{ с}$.

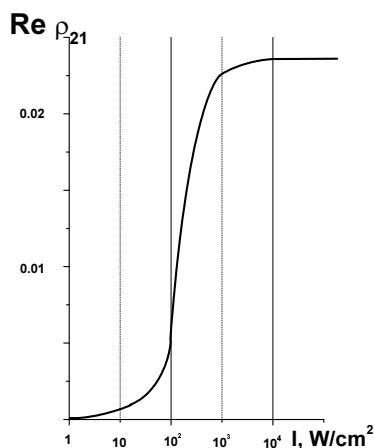


Рис. 6: Зависимость P_L от интенсивности импульсов резонансной рамановской накачки с учетом влияния эффекта Доплера.

4.5 Схема детектирования динамической хиральности на основе НОА-КАРС

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 [19]. Однако, измерения НОА-КАРС в [19] 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. Наведение $\Re \tilde{\rho}_{21}$ 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.

Рассмотрим общий подход к расчету интенсивности антистоксова сигнала для любой из схем возбуждения ДХ, предложенных выше. Согласно [22] для гиротропной среды отклик одной молекулы в системе координат, жестко с ней связанной, дается следующим выражением:

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

где \vec{d} — вектор гирации.

Пользуясь классической моделью расчета электронной поляризуемости оптически активной молекулы (модель Куна) и полагая коэффициент связи соответствующих электронов пренебрежительным, легко показать, что вектор гирации \vec{d} в молекулярной системе координат имеет вид:

$$\vec{d} = (0, 0, d) \\ d = \frac{e^2 k a_O \cos \vartheta \sin \theta \cos 2\tilde{\theta}}{m_e(\omega_0^2 - \omega_1^2)} + \sum_i f_i(\theta) A_i(\tilde{\theta}, \vartheta), \quad (11)$$

где e , m_e — заряд и масса электрона соответственно, ω_0 — собственная частота электрона, связанного с соответствующим протоном, $f_i(\theta)$ — симметричная функция по торсионному углу.

Выражения (10, 11) для вектора гирации определяют правила отбора для переходов ротационного движения молекулы H_2O_2 и HOOD по ротационному углу $\tilde{\theta}$, т. е. $\Delta n = 2$, поэтому в качестве рабочего перехода в рассмотренных выше схемах возбуждения ДХ выбирается $|\Psi_S\rangle \otimes |0\rangle \rightarrow |\Psi_A\rangle \otimes |2\rangle$ переход (п. 4.3, п. 4.4).

Для расчета макроскопической квадрупольной поляризации $\vec{P}_a^{(3)Q}$ на антистоксовой частоте необходимо определить выражение для гиперполяризуемости \vec{p}^Q , характеризующей отклик одной выделенной молекулы H_2O_2 или HOOD на лазерный импульс с напряженностью E при возбуждении ДХ бигармонической накачкой. С учетом (10) и (11) \vec{p}^Q в лабораторной системе координат имеет вид:

$$p_i^Q = \frac{i}{2} \sum_j \chi_{ij}^g E_j, \quad (12) \\ \chi_{ij}^g = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} d_\alpha O_{\beta j} O_{i\gamma}^{-1} \epsilon_{\alpha\beta\gamma},$$

где индексы i, j введены для обозначения компонент векторов \vec{p}^Q и \vec{E} в лабораторной системе координат, а α, β, γ — для обозначения компонент векторов и тензоров в молекулярной системе координат, $O_{\beta j}$ — матрица перехода из лабораторной системы координат в молекулярную, $O_{i\gamma}^{-1}$ — матрица перехода из молекулярной системы координат в лабораторную, χ_{ij}^g — тензор гирации, определяющий связь между квадрупольным откликом \vec{p}^Q одной выделенной молекулы H_2O_2 или HOOD и лазерным импульсом с напряженностью \vec{E} . Из (12) следует, что эрмитов тензор гирации имеет вид:

$$\hat{\chi}^g = \begin{pmatrix} 0 & id \cos \vartheta & -id \sin \vartheta \sin \varphi \\ -id \cos \vartheta & 0 & id \cos \varphi \sin \vartheta \\ id \sin \vartheta \sin \varphi & -id \cos \varphi \sin \vartheta & 0 \end{pmatrix} \quad (13)$$

При получении окончательного выражения для макроскопической квадрупольной поляризации $\vec{P}_a^{(3)Q}$ необходимо сначала провести квантовомеханическое усреднение тензора гирации $\hat{\chi}^g$ по "быстрым" динамическим переменным θ и $\tilde{\theta}$, а затем усреднить по статистически изотропно распределенным углам ϑ , φ . Отметим также, что $\vec{P}_a^{(3)Q}$ согласно (13) имеет как перпендикулярную составляющую $\vec{P}_{\perp a}^{(3)Q}$ относительно направления распространения импульсов бигармонической накачки, так и продольную компоненту $\vec{P}_{\parallel a}^{(3)Q}$, причем за формирование $\vec{P}_{\perp a}^{(3)Q}$ ответственны компоненты χ_{12}^g и χ_{21}^g тензора гирации $\hat{\chi}^g$. Очевидно, что антистоксов сигнал, распространяющийся по направлению, определяемому условием фазового синхронизма, формируется перпендикулярной составляющей $\vec{P}_{\perp a}^{(3)Q}$, поэтому тензор гирации после указанных усреднений редуцируется к виду:

$$\hat{\chi}^g = \begin{pmatrix} 0 & i\chi^g & 0 \\ -i\chi^g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где $\chi^g = \frac{e^2 k a_O}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} \langle \cos^2 \vartheta \Re e \rho_{21} \rangle_{\varphi, \vartheta}$, $\rho_{21} = \tilde{\rho}_{21} e^{i(\omega_{12} t - (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r})}$.

Из (14) получаем общее выражение для квадрупольной поляризации на антистоксовой частоте в парах H_2O_2 , HOOD с наведенной хиральностью:

$$\vec{P}_{\perp}^{(3)Q}(\omega_a) = N \hat{\chi}^g(\omega_1 - \omega_2) \vec{E}(\omega), \quad \omega_a = \omega + \omega_1 - \omega_2, \quad (15)$$

где N — концентрация паров H_2O_2 или HOOD. Выражение (15) для поляризации $\vec{P}_{\perp}^{(3)Q}(\omega_a)$ определяет поляризационные свойства сигнала НОА-КАРС в зависимости от поляризации зондирующего импульса.

С учетом (15) в приближении медленно меняющихся амплитуд запишем волновое уравнение для амплитуды A_a сигнала НОА-КАРС

$$2ik_a \frac{\partial A_a(\xi, z)}{\partial z} e^{i(\omega_a t - \vec{k}_a \vec{r})} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P_{\perp}^{(3)Q}(\omega_a), \quad (16)$$

где k_a — волновой вектор сигнала НОА-КАРС, $\xi = t - \frac{z}{c}$ — бегущая координата, $z = (\vec{k}_a \vec{r})/k_a$ — направление распространения антистоксова сигнала, c — скорость света в парах H_2O_2 или HOOD. Из (16) с учетом (14), (15) получаем уравнения для мнимой и действительной части A_a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Re e A_a}{\partial z} &= \frac{\omega_a^2}{2k_a c^2} \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} k a_O \langle \cos^2 \vartheta \Re e \tilde{\rho}_{21} \rangle_{\varphi, \vartheta} A_{\omega}, \\ \frac{\partial \Im m A_a}{\partial z} &= \frac{\omega_a^2}{2k_a c^2} \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} k a_O \langle \cos^2 \vartheta \Im m \tilde{\rho}_{21} \rangle_{\varphi, \vartheta} A_{\omega}, \end{aligned} \quad (17)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m_e}$ — плазменная частота, k — волновой вектор зондирующего импульса, A_{ω} — амплитуда зондирующего импульса. Интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a = /8\pi((\Re e A_a)^2 + (\Im m A_a)^2)$ согласно (17) зависит как от интенсивностей бигармонической накачки и зондирующего импульса, так и от поляризационных свойств этих импульсов. Например, оказывается, что при выборе импульсов бигармонической накачки с сонаправленными направлениями распространения интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a = 0$ в случае H_2O_2 , что связано с наличием у H_2O_2 C_2 симметрии.

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 [19]:

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

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

(iii) 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 [21].

При нерезонансном рамановском возбуждении ДХ пикосекундными импульсами (п. 4.3) была рассчитана третья поляризационная схема и в случае H_2O_2 , и в случае НООД при следующих параметрах (рис. 7):

$$\begin{aligned}\vec{e}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_x - i\vec{e}_y) \\ \vec{e}_2 &= \frac{1}{\sqrt{1 + \cos^2 \alpha}}(\vec{e}_x \cos \alpha + i\vec{e}_y \cos \alpha + i\vec{e}_z \sin \alpha) \\ \vec{k}_1 &= k_1 \vec{e}_z, \\ \vec{k}_2 &= k_2(\vec{e}_x \sin \alpha + \vec{e}_z \cos \alpha), \\ \vec{k}_s^a &= k_s^a(-\vec{e}_x \sin \gamma + \vec{e}_z \cos \gamma), \\ \omega_a &= 2\omega_1 - \omega_2, \quad \vec{k}_a = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2\end{aligned}$$

где \vec{e}_1, \vec{e}_2 — векторы поляризации импульсов накачки, $\sin \alpha \sin \gamma \sim (0.5 - 5)10^{-3}$ для H_2O_2 и $\alpha = \gamma = 0$ для НООД. Выбор такой поляризационной конфигурации объясняется тем, что для перекиси водорода первые две схемы с использованием линейно поляризованных сонаправленных импульсов бигармонической накачки не дают полезного сигнала, кроме того для H_2O_2 необходимо выбирать направления распространения импульсов скрещенными под небольшим углом α , а не сонаправленными. В случае же НООД можно выбрать любую из приведенных схем накачки. Такое различие связано с тем, что H_2O_2 обладает C_2 симметрией в отличие от молекулы НООД (п. 4.1). В рассмотренной схеме зондирования ДХ на основе НОА-КАРС отклик на антистоксовой частоте согласно (13) имеет циркулярную поляризацию с направлением вращения вектора поляризации, совпадающим с направлением вращения вектора поляризации \vec{e}_1 зондирующего импульса. Кроме того из (14), (15) следует, что $|\vec{P}^{(3)Q}(\omega_a)| \propto \sin \alpha$, т. е. направления распространения импульсов накачки должны быть скрещенными под небольшим углом α . Угол α должен быть выбран небольшим с целью увеличения длины эффективного взаимодействия импульсов накачки и усиливаемого сигнала НОА-КАРС. Угол γ определяется из условия фазового синхронизма.

В качестве поляризационной конфигурации бигармонической накачки, используемой для резонансного рамановского возбуждения ДХ в парах H_2O_2 и НООД (п.4.4),

выбирается первая схема (рис. 8), в которой векторы бигармонической накачки коллинеарны. При этом отклик на антистоксовой частоте имеет линейную поляризацию, плоскость поляризации которой перпендикулярна плоскости поляризации импульсов накачки. Интересно отметить, что при резонансном рамановском возбуждении ДХ наличие C_2 симметрии у молекул H_2O_2 не играет принципиальной роли в выборе поляризационных схем бигармонической накачки (i)–(iii) в отличие от схем с нерезонансным рамановским возбуждением ДХ.

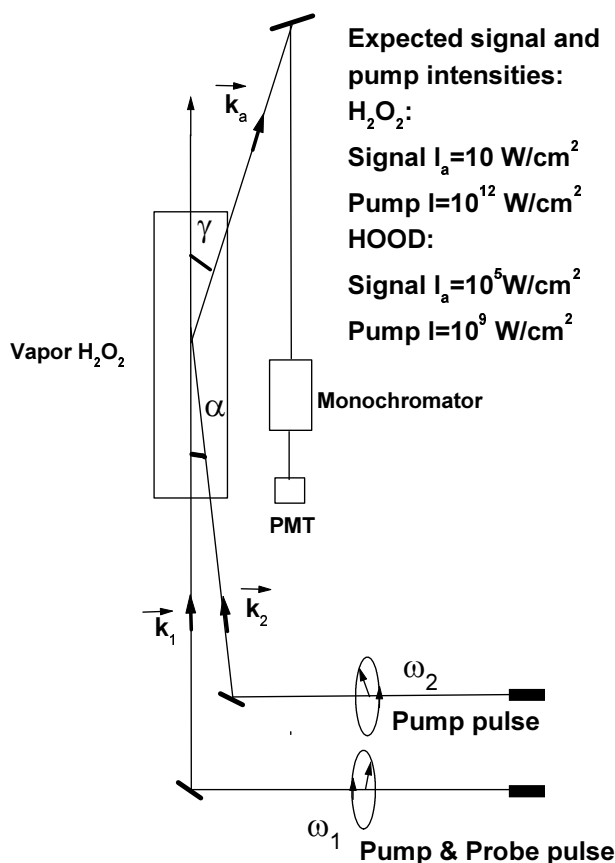


Рис. 7: Схема возбуждения и зондирования ДХ на основе НОА-КАРС пикосекундными оптическими лазерными импульсами в парах H_2O_2 или HOOD.

4.6 Численные оценки и обсуждение результатов

Расчет интенсивности НОА-КАРС сигнала I_a для всех из рассмотренных поляризационных схем накачки проводился в приближении заданного поля накачки, т.к. $I_p \gg I_a$. При этом 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 (17) 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:

(i) При нерезонансном рамановском возбуждении ДХ в H_2O_2 пикосекундными оптическими лазерными импульсами длительностью $\tau \sim 10^{-11} \text{ с}$ недиагональный элемент

матрицы плотности $\Re \tilde{\rho}_{21} \sim 10^{-3}$ для максимально возможных интенсивностей накачки $I_1, I_2 \sim 10^{12}$ Вт/см² (п. 4.3). В этом случае интенсивность НОА-КАРС сигнала $I_a \sim 10$ Вт/см². Импульсы накачки циркулярно поляризованы с противоположными направлениями вращения векторов поляризации, а направления распространения импульсов накачки скрещены под малым углом α (рис. 7). Для паров НООД для такой поляризационной схемы накачки максимально возможное значение $\Re \tilde{\rho}_{21} \sim 1/4$ при интенсивностях накачки $I_1, I_2 \sim 10^9$ Вт/см². Интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a \sim 10^5$ Вт/см².

(ii) При резонансном рамановском возбуждении ДХ в Н₂О₂ длинными оптическими лазерными импульсами $\Re \tilde{\rho}_{21} \sim 0.045$ для насыщающих интенсивностей накачки $I_1, I_2 \sim 10^3$ Вт/см² (п. 4.4). При этом интенсивность сигнала НОА-КАРС $I_a \sim 2.5$ Вт/см². Схема возбуждения и зондирования ДХ на основе НОА-КАРС в этом случае представлена на рис. 8. Единственное отличие схемы возбуждения и зондирования ДХ в парах НООД заключается в выборе не оптических, а инфракрасных импульсов накачки с частотами $\omega_1, \omega_2 \sim 2000$ см⁻¹.

При экспериментальном осуществлении рассмотренных схем возбуждения и зондирования ДХ на основе НОА-КАРС предлагается использовать в качестве активной среды пары молекул подобных НООД, которые не обладают симметрией C_2 . Использование паров Н₂О₂ в эксперименте имеет ряд существенных недостатков по сравнению с НООД. Так, для нерезонансного рамановского возбуждения ДХ в Н₂О₂ невозможно достигнуть максимального значения $\Re \tilde{\rho}_{21}$, т.к. для этого требуются интенсивности, соответствующие ионизации молекулы (п.4.3). В случае же резонансного рамановского возбуждения ДХ в Н₂О₂ может иметь место паразитный эффект наведения когерентной суперпозиции основного и возбужденного электронных состояний (рис. 4b).

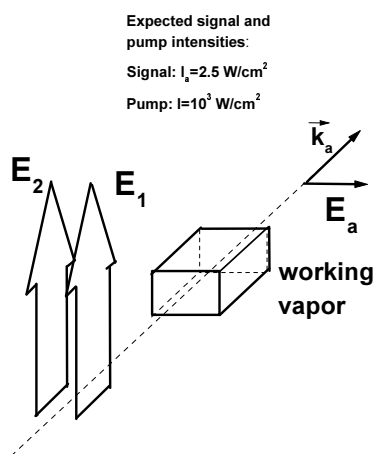


Рис. 8: Схема возбуждения и зондирования ДХ на основе НОА-КАРС длинными оптическими лазерными импульсами в парах Н₂О₂ и инфракрасными импульсами в парах НООД.

5 Выводы

- Показано, что уже в простейшем случае Н₂О₂ и НООД фотоиндуцированная динамика не редуцируется к одномерной— молекула должна рассматриваться как торсионно-ротационная система (п.4.2).

- Наличие у молекул H_2O_2 и HOOD низкого *trans*- барьера приводит к возможности возбуждения динамической хиральности за счет наведения когерентной суперпозиции *trans*- расщепленных состояний (п.4.3, п.4.4). При этом оказывается, что наилучшие результаты достигаются при использовании паров HOOD (п.4.3).
- Фотовозбуждение динамической хиральности в парах H_2O_2 и HOOD может быть осуществлено только бигармонической накачкой (п. 4.2, п. 4.5).
- Предложена и рассчитана схема детектирования динамической хиральности на основе НОА-КАРС (п.4.5).
- Таким образом, рассмотрение в главе 4 фотоиндуцированной динамики простейших молекул H_2O_2 и HOOD с целью преобразования рацемической смеси через возбуждение динамической хиральности приводит к выводу о том, что фотоиндуцированная динамика стабильных неорганических энантиомеров при возбуждении нерацемической смеси не редуцируется к одномерной. По крайней мере должны учитываться вращательные степени свободы.

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] J. Shao and P. Hangi, J. Chem.Phys. **107**, 23 (1997).
- [8] A. Salam and W. Meath, Chem. Phys. Lett. **277**, 199 (1997).
- [9] J. Cina and R. A. Harris, J. Chem. Phys. **100**, 2531 (1994).
- [10] R. Marquardt and M. Quack, Z. Phys. **D 36**, 229 (1996).
- [11] M. Shapiro, E. Frishman and P. Brumer, Phys. Rev. Lett. **84**, 1669 (2000).
- [12] Y.Fujimura, L. Gonzalez et al., Chem. Phys. Lett. **306**, 1 (1999).
- [13] Hunt, Leacock, Peters and Hecht, J. Chem. Phys. **42**, 1931 (1965).
- [14] В. А. Grishanin, V. N. Zadkov, JETP **89**, 669 (1999).
- [15] В. Тюлин, П. Бачи-Том, В. Матвеев, Вестник Московского Университета, Химия, Сер. 2, **39**, 75 (1998).
- [16] A. Koschany, J. Kuffer, G. Obermair and K. Plessner, Phys. Lett. **A 185**, 412 (1994).

- [17] K. Takeshita, P. Mukherjee. *Chem. Phys.*, **182**, p.195, 1994.
- [18] Гришанин Б.А. *Квантовые случайные процессы*, Компьютерный вариант книги в Интернет, <http://comsim1.ilc.msu.su/index.html>(2000), С.131.
- [19] Н. И. Коротеев, *Квантовая электроника*, **21**, 1063 (1994).
- [20] M. Collins and H. Schranz, *J. Chem. Phys.* **100**, 3 (1994).
- [21] С. А. Ахманов, Н.И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва, 1981.
- [22] М. В. Волькенштейн, *Молекулярная оптика*, Гостехиздат, Москва, 1951.