

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

Курсовая работа  
студента 525 группы Д. В. Жданова

**Способы лазерного возбуждения и детектирования  
хиральности в рацемической смеси хаотически  
ориентированных молекул**

Научный руководитель  
к. ф.-м. н. , доцент  
Б. А. Гришанин

2004 г.

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Лазерное управление хиральностью (анализ литературы)</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Постановка задачи</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Исследование принципов управления хиральностью в неориентированных молекулах</b>	<b>13</b>
<b>5</b>	<b>Индукция хиральности в рацемической смеси молекул <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	<b>18</b>
5.1	Особенности молекулы $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	18
5.2	Сценарии индукции хиральности . . . . .	21
<b>6</b>	<b>Основные результаты работы</b>	<b>38</b>
<b>7</b>	<b>Выводы</b>	<b>39</b>

## Аннотация

Показана возможность возбуждения хиральности в рацемической смеси неориентированных простейших хиральных молекул посредством индуцированных лазерным воздействием дипольных переходов. На примере молекул перекиси водорода разработаны и исследованы схемы управления хиральностью в макроскопических объёмах короткими лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона с учётом возможных условий проведения эксперимента и различных подходов к детектированию хиральности.

# 1 Введение

Феномен *хиральности* связан с существованием пар конфигурационно различных молекул, являющихся по своей структуре зеркальным отображением друг друга (молекулы, образующие такую пару, являются *хиральными* и называются “*правым*” (*D*) и “*левым*” (*L*) *энантиомерами*). Несмотря на то, что понятие хиральности возникло более ста лет назад, до сих пор остаются неясными многие связанные с нею вопросы, получение ответов на которые представляет как большой общетеоретический интерес, так и открывает широкие практические перспективы. Так, до сих пор до конца не выяснено, почему, несмотря на то что многие физические и химические свойства энантиомеров совпадают, в живой природе существуют только энантиомеры одного типа, хотя энергетически оба типа эквивалентны. От хиральности зависят оптическая активность, запах, токсичность и ряд других физических и химических свойств, поэтому изучение хиральности имеет широкий практический выход в фармацевтике и пищевой промышленности. Интересные перспективы связаны с исследованием возможности получения когерентной суперпозиции *L*- и *D*-состояний что имело бы большое значение в развитии квантовых вычислений.

В настоящее время одним из бурно развивающихся направлений в данной области является исследование возможности управления хиральностью лазерным полем. Анализируются способы направленного изменения хирального состояния чистых хиральных сред, которые содержат только один тип энантиомеров, т. е. преобразования *L*-энантиомера в *D*-энантиомер или наоборот (сценарии *стереомутации*), возможности решения с помощью когерентного управления хиральностью задачи преобразования рацемической смеси — т. е. смеси, состоящей из равного количества *L*- и *D*-энантиомеров, — в нерацемическую. Последней проблеме посвящена и настоящая работа, в которой теоретически исследуется вопрос об индуцировании хиральности в неориентированных простейших хиральных молекулах типа молекулы перекиси водорода путём воздействия коротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона.

## 2 Лазерное управление хиральностью (анализ литературы)

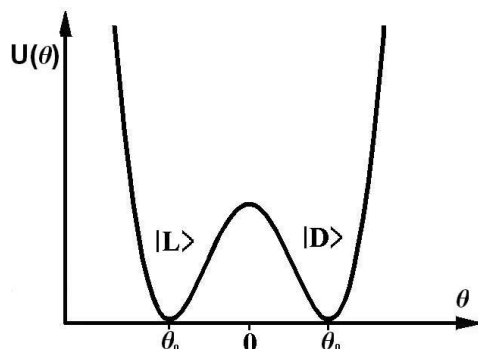


Рис. 1: Модель Хунда двухъямного потенциала  $U$  хиральной молекулы по некоторой реакционной координате  $\theta$ .

Мы будем исследовать управление хиральностью небольших молекул, в которых изменение симметрии связано с переброном одного из атомов, связанного одной ковалентной связью с остальными частями молекулы, из одного устойчивого положения в другое. Для описания хиральности таких простейших хиральных молекул обычно используется модель Хунда [1]. В ней предполагается, что хиральная молекула обладает симметрическим двухъямным потенциалом по некоторой реакционной координате  $\theta$  с максимумом при  $\theta = 0$ . Собственными функциями гамильтониана свободного внутримолекулярного движения являются симметрическая и антисимметрическая относительно  $\theta = 0$  волновые функции  $|S(\theta)\rangle$  и  $|A(\theta)\rangle$  с соответствующими собственными значениями  $E_S$  и  $E_A$ . Энергетическое расщепление  $E_A - E_S$  определяет время туннелирования между энантиомерами  $\omega_{tun} = (E_A - E_S)/\hbar$ , волновые функции которых имеют вид:

$$|L(\theta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S(\theta)\rangle + |A(\theta)\rangle), |D(\theta)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S(\theta)\rangle - |A(\theta)\rangle) \quad (1)$$

Количественной характеристикой хиральности служит степень хиральности  $\chi$ , оператор которой имеет вид

$$\hat{\chi} = |L(\theta)\rangle \langle L(\theta)| - |D(\theta)\rangle \langle D(\theta)|, \quad (2)$$

показывающая избыток “левого” энантиомера ( $L$ ) над правым. В простейших молекулах  $\omega_{tun} = 10^9 \div 10^{12} c^{-1}$ , поэтому  $\chi$  будет быстроосциллирующей величиной. Такую

хиральность называют динамической (ДХ).

К настоящему времени предложены различные способы преобразования рацемической смеси простейших хиральных молекул в нерацемическую при помощи лазерного поля. Для этого необходимо внешнее воздействие, несимметрическое по отношению к правому и левому. Такое воздействие может производить циркулярно поляризованная волна, если принимать во внимание как дипольную, так и квадрупольную часть взаимодействия с её электрической составляющей (нелокальность взаимодействия) [2]. При этом направление асимметрического воздействия зависит только от направления циркулярной поляризации и не зависит от пространственной ориентации молекул. Однако эффективность такого способа управления ничтожно мала: во-первых, из-за малой величины квадрупольного момента, а во-вторых, из-за нарушения когерентности квадрупольных переходов по причине суперпозиции с дипольными переходами, которые в сотни раз более интенсивны. В работе [3] для управления также предлагается использовать циркулярно поляризованный свет, но асимметрия энантиомеров по отношению к воздействию в этом случае обусловлена разными знаками соответствующих компонентов дипольного магнитного момента. Учитывая малость последнего, эффективность этого способа управления также ничтожна в силу недостатков, аналогичных недостаткам предыдущего способа. Кроме этого, в этом случае нужна частичная упорядоченность в ориентациях молекул (преориентация). В работе [4] исследовалось дипольное взаимодействие с нерезонансным полем. Оказалось, что это поле вызывает расщепление энергетических уровней торсионных состояний с разной хиральностью (осциллирующее во времени с частотой поля) что в соответствии со статистикой Больцмана вызывает разность населённостей. Однако это расщепление столь мало, что даже при напряжённостях порядка  $2 \cdot 10^7 \frac{\text{В}}{\text{м}}$  максимальная относительная разность населённостей имеет порядок  $10^{-6}$ .

В силу всего сказанного для управления хиральностью представляется наиболее эффективным использовать резонансные дипольные переходы между колебательными или электронными уровнями. На базе такого подхода в работах [5, 6] исследуется возможность контроля хирального состояния преориентированной молекулы  $\text{H}_2\text{POSH}$  при помощи субпикосекундных импульсов. Характерные торсионные параметры молекулы показаны на рис 2.

Считалось, что фрагмент OPS зафиксирован, а двугранный угол OPSH описывает внутреннее торсионное вращение атома водорода вокруг оси PS. Собственными функциями гамильтониана, соответствующими нижним торсионным уровням, являются дублеты  $|S_i\rangle$  и  $|A_i\rangle$ , образованные соответственно симметрической и антисимметрической волновой функцией. В [5] предполагается, что в начальный момент молекула находится в ахиральном состоянии  $|S_0\rangle$ . Хиральность индуцируется путем воздействия двумя последовательными эллиптически поляризованными импульсами с частотами, близкими к частоте перехода между дублетами 0 и  $j$  ( $j = 1$ ): первый создает на уровнях первого дублета 50%:50% суперпозицию  $|S_j\rangle$  и  $|A_j\rangle$ , а задержка между импульсами и фаза и амплитуда второго выбираются такими, что он переводит молекулу в основное состояние преимущественно в суперпозицию  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|S_i\rangle + |A_i\rangle)$  (см. рис. 2b).

С помощью анализа поведения составляющих гамильтониана, обусловленных дипольным взаимодействием, можно показать, что  $y$ -компонента поля в принципе может возбуждать лишь переходы  $|S_i\rangle \rightarrow |A_j\rangle$ ,  $x$ -компонента поля — переходы  $|X_i\rangle \rightarrow |X_j\rangle$ , где  $X = A, S$ . Поэтому, с учетом суперпозиции 50%:50% состояний 1 дублета, можно заменить второй импульс линейно поляризованным вдоль  $x$  или  $y$ . Дальнейшее рассмотрение показало, что первый импульс нельзя заменить линейно поляризованными:

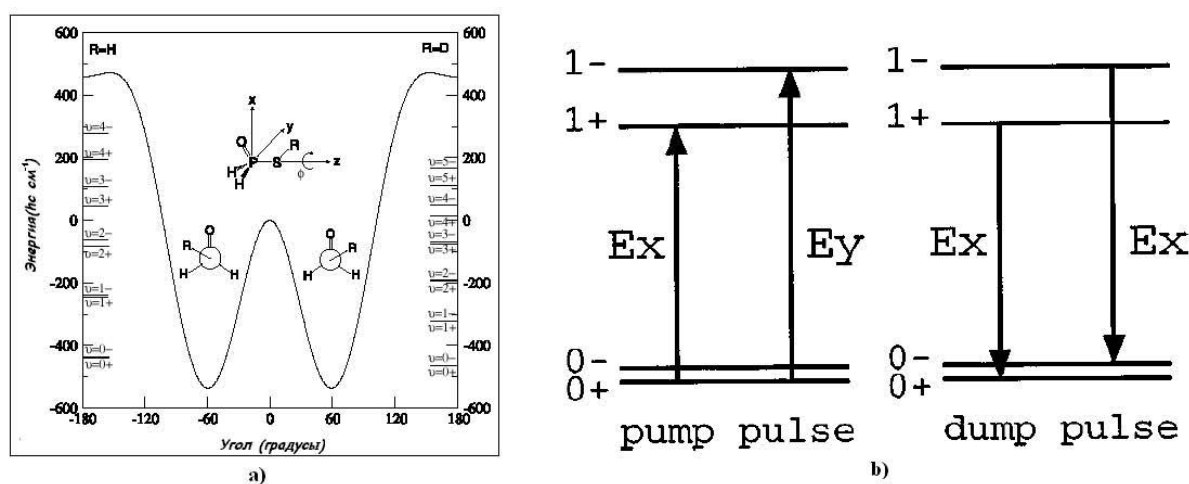


Рис. 2: а) Модель молекулы  $H_2POSH$  ( $R$  соответствует атомам  $H$  или  $D$ ). Торсионные уровни  $H_2POSD$  (слева) и  $H_2POSH$  (справа). б) Одна из возможных реализаций схемы двухимпульсного управления хиральностью (иллюстрация заимствована из работы [5]).

эллиптичность (разность фаз компонентов  $x$  и  $y$ ) как раз и является рычагом управления хиральностью. Но так обстоит дело лишь при  $j = 1$ , когда расщепление активных дублетов много меньше ширины спектра накачки. Уже для  $j=2$  это не так, и, следовательно, можно управлять населённостями верхнего дублета двумя линейно поляризованными импульсами [5] (или даже одним [6]). Таким образом, мы видим, что параметрами, определяющими процесс индуцирования хиральности являются поляризации полей и их носительные фазы.

Молекула  $H_2POSD$  используется в качестве модельной и в ряде других работ [7–12]. Во всех этих исследованиях используется тот факт, что в возбуждённых электронных состояниях молекула становится ахиральной (потенциал Хунда по реакционной координате  $\theta$  становится одноямным, см. рис. 3а. Естественно, при этом состояния с разной симметрией ( $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ) на рис. 3а, соответствующие близким к вырождению  $|S\rangle$  и  $|A\rangle$  состояниям невозбуждённой молекулы, разделяются значительным энергетическим зазором  $\epsilon_0$ , допускающим их раздельное возбуждение. В работах [9–11] рассматривалась возможность нарушения рацемичности при воздействии резонансного лазерного поля с изменяющейся со временем поляризацией на ориентированную определённым образом молекулу. Схема процесса представлена на рис. 3б. В основе асимметрического воздействия лежит то, что угол между дипольными моментами переходов  $|0L\rangle(|1L\rangle) \leftrightarrow |e, m\rangle$  и  $|0R\rangle(|1R\rangle) \leftrightarrow |e, m\rangle$  отличен от нуля. Следовательно, подбирая соответствующие поляризации полей, эти переходы можно инициировать независимо. Авторами показано, что данный подход можно эффективно реализовать двумя способами: с помощью длинных импульсов с адиабатически изменяющейся амплитудой и поляризацией (при этом уровень  $|e, m\rangle$  остаётся незаполненным в течение всего процесса), либо с помощью нескольких  $\pi$  и  $\pi/2$ -импульсов с различной поляризацией. Эффективность каждого способа в таком приближённом одномерном пятиуровневом рассмотрении может составлять десятки процентов. Однако, как будет ясно из дальнейшего изложения, в случае случайно ориентированных молекул управление хиральностью таким способом невозможно.

В работах [7, 8] предложена несколько другая схема индуцирования хиральности, в которой используется 2 возбуждённых электронных состояния  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  с различной симметрией ( $|1\rangle$ -симметрический уровень, см. рис. 3а, в. Кроме индуцируемого лазер-



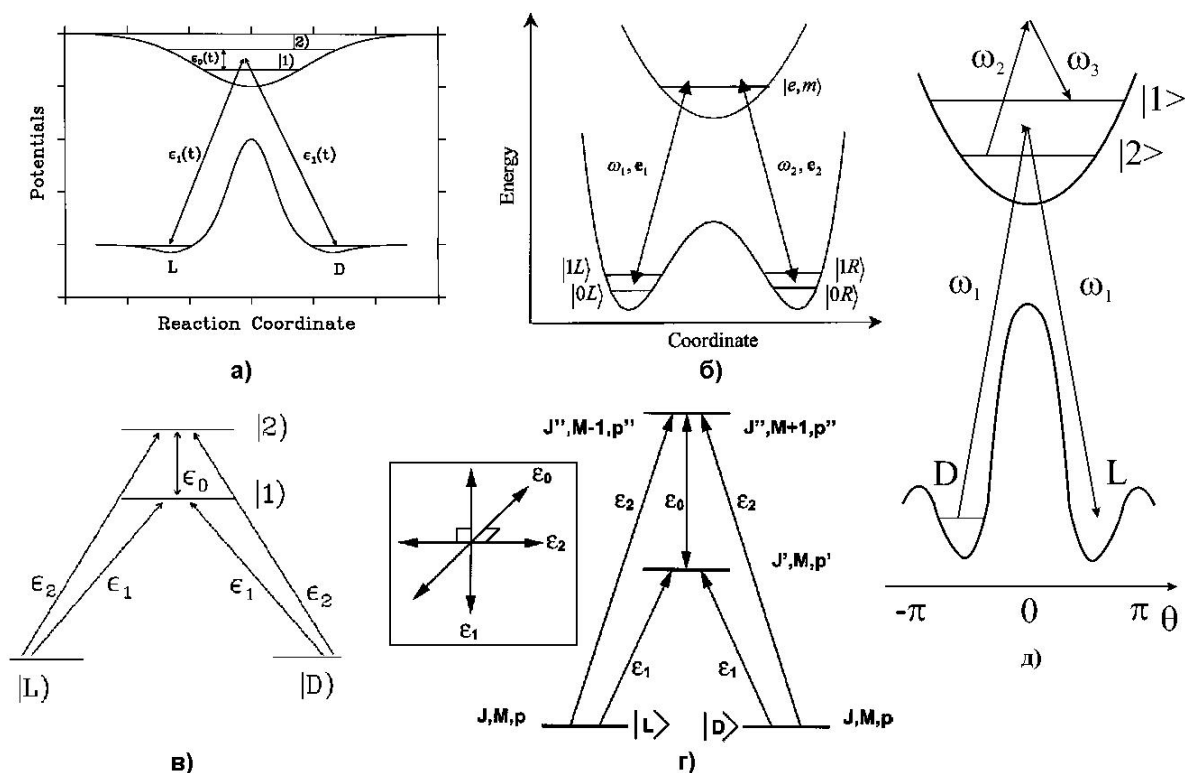


Рис. 3: Схемы управления хиральностью, предложенные в работах [7–13] (иллюстрации заимствованы из указанных статей).

ными импульсами взаимодействия этих уровней с основными состояниями  $|S\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  и  $|A\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ , они дополнительно связаны посредством резонансного воздействия дополнительного лазерного импульса:  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ . В результате посредством этих трёх взаимодействий возможно получение когерентной суперпозиции  $|S\rangle$  и  $|A\rangle$ , что и означает возможность индуцирования хиральности. В работах [7,8] считалось, что молекулы определенным образом преориентированы. Было показано, что в этом случае можно получить близкий к 50% выход заданного энантиомера.

Важный шаг в исследовании последней схемы был сделан в работе [12], где было проведено её исследование без предположения о преориентации молекул. Предполагалось, что все молекулы в начальный момент имеют одинаковый модуль полного момента импульса. Кроме того, пренебрегали всеми нерезонансными переходами, не учитывал-

ся вращательный вклад в энергию подуровней и связанные с ним отстройки. Для этих модельных условий было показано, что при усреднении по величине проекции момента на выбранную ось управление хиральностью полностью теряется, если направления поляризации воздействующих полей параллельны, и сохраняется, если вектора поляризации полей некопланарны. При этом, хотя выход заданного энантиомера за один цикл воздействия очень мал, последовательность нескольких циклов в данной модели может быть достаточно эффективной. Результаты исследования полностью согласуются с выводами исследования [13], в котором исходя из общих соображений симметрии была показана невозможность индуцирования хиральности в неориентированных молекулах лазерным полем в дипольном приближении взаимодействия, если геометрическая конфигурация поляризаций составляющих полей или матричных элементов соответствующих дипольных переходов компланарна, а также была предложена схема индуцирования хиральности для молекул со структурой энергетических уровней, аналогичной структуре в молекуле  $\text{H}_2\text{POSH}$  (рис. 3д) посредством одновременных импульса с частотой  $\omega_1$ , вызывающего переходы  $|L\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ ,  $|L\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ ,  $|D\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ ,  $|D\rangle \leftrightarrow |2\rangle$  и импульса бигармонической накачки с частотами  $\omega_2, \omega_3$  связывающего состояния  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$ , где поляризации полей с частотами  $\omega_1, \omega_2$  и  $\omega_3$  взаимно ортогональны.

Недавно появились работы [14, 15], в которых предложен механизм управления хиральностью молекулы  $\text{D}_2\text{S}_2$ . Её хиральность в модели Хунда определяется двугранным углом  $\text{DSDD}$ , зависимость потенциальной энергии от которого носит двухъямный характер. Хиральность предлагается возбуждать в 2 этапа: 1) селективным по отношению к энантиомерам воздействием трех импульсов с частотами  $\omega_{12}, \omega_{23}$  и  $\omega_{13}$  (см рис. 4) с некопланарными поляризациями, инициирующих резонансные переходы между колебательно-вращательными уровнями  $|1\rangle_i \leftrightarrow |2\rangle_i, |2\rangle_i \leftrightarrow |3\rangle_i$  и  $|1\rangle_i \leftrightarrow |3\rangle_i$  ( $i = L, D$ ), перевести один из энантиомеров в возбуждённое состояние  $|3\rangle_i$ , тогда как другой остаётся невозбуждённым. 2) реализация специального сценария стереомутации по отношению к возбуждённому энантиомеру. Естественно, что на этом этапе асимметрия воздействия уже не требуется и в рамках данной работы его принципы не представляют интереса. Первый же этап заслуживает дополнительного обсуждения. Авторы статей справедливо предполагают, что в рамках данной идеи его можно осуществить и без ориентации молекул (для этого нужна некопланарность дипольных моментов перехо-

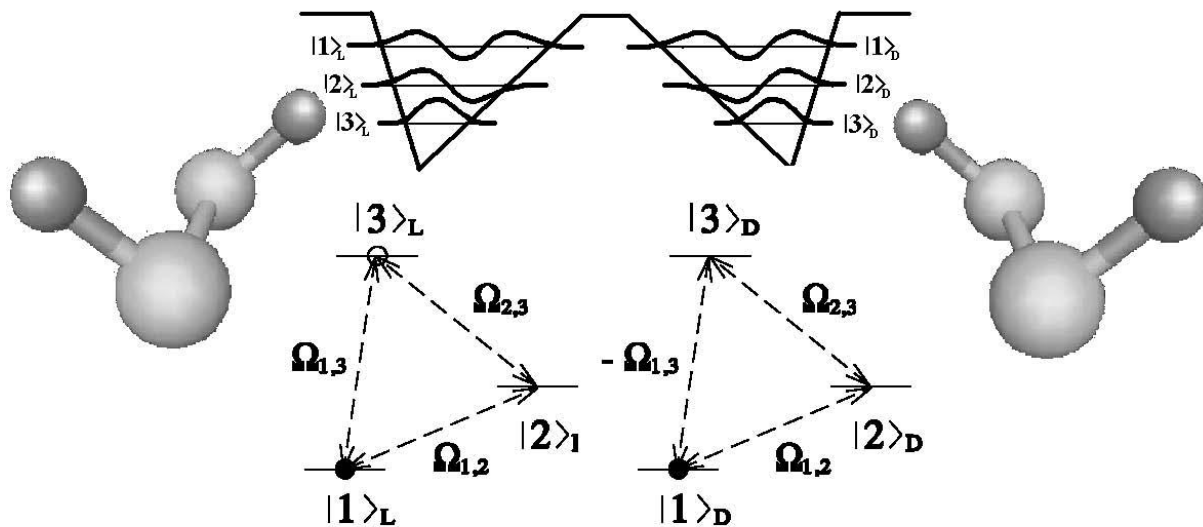


Рис. 4: Хиральные состояния, вид потенциала по реакционной координате со схемой уровней молекулы  $D_2S_2$ , а также схема управления её хиральностью, предложенная в работах [14, 15].

дов). Однако та конкретная реализация, которая предложена в статьях, без преориентации работать не будет. Авторы предлагают следующее: сначала воздействием трёх перекрывающихся импульсов с частотами  $\omega_{12}, \omega_{23}$  и  $\omega_{13}$  перевести один из энантиомеров в состояние  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle_i + |3\rangle_i)$  а другой — в  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle_j - |3\rangle_j)$ . Затем подаётся chirpированный импульс с несущей частотой  $\omega_{13}$ , переводящий энантиомеры в состояния  $|1\rangle_i$  и  $|3\rangle_j$ . Формально полученное решение правильно ведёт себя с точки зрения управления хиральностью при смене знака перед всеми встречающимися в решении частотами Раби (что должно соответствовать инверсии поля). Однако вид chirpa последнего импульса в решении задаётся через одну из частот Раби. Поэтому смена знака перед частотами Раби эквивалентна инверсии поля с одновременным изменением chirpa. Корректно учтя это, мы получим, что хирально асимметрическое воздействие в изотропной среде с помощью данной схемы невозможно.

Подводя итог по вышесказанному об управлении хиральностью посредством диполь-

ного взаимодействия с лазерным полем, можно отметить следующее:

- Теория управления хиральностью преориентированных простейших молекул достаточно подробно изучена.
- Для неориентированных молекул обоснована возможность управления хиральностью в случае наличия ахирального возбуждённого состояния за счёт различий в энергиях его симметрических и антисимметрических по реакционной координате состояний и предложен соответствующий сценарий управления.
- Для неориентированных молекул, у которых дуплетное расщепление симметрических и антисимметрических по реакционной координате подуровней как основных, так и возбуждённых состояний пренебрежимо мало, управление хиральностью изучено слабо, работоспособные схемы не были предложены.
- Во всех упомянутых статьях все рассуждения проводились применительно к одной молекуле. Поэтому проблема индуцирования хиральности в макрообъёме, содержащем большое число хиральных молекул, нуждается в специальном исследовании. К этой проблеме тесно примыкает вопрос о способах детектирования хиральности.

### **3 Постановка задачи**

Целью работы является исследование принципов возбуждения хиральности посредством лазерно индуцированных дипольных переходов в рацемической смеси неориентированных простейших хиральных молекул с малым дублетным расщеплением хиральных подуровней с использованием полученных результатов для разработки способов лазерного управления хиральностью молекулы перекиси водорода  $H_2O_2$  путём воздействия на нее короткими лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона. Задачей ставится разработка эффективной схемы, позволяющей управлять хиральностью молекул  $H_2O_2$  в насыщенных парах при нормальных условиях, что сделало бы возможной её экспериментальную реализацию. В рамках этой задачи должны быть проанализированы способы описания динамики взаимодействия молекулы с лазерным полем, исследованы вопросы

индуцирования хиральности в макроскопическом объёме, содержащем большое число хиральных молекул, предложены методы детектирования хиральности с учётом особенностей рассматриваемого типа молекул, сделаны количественные оценки для предлагаемых схем.

## 4 Исследование принципов управления хиральностью в неориентированных молекулах

Рассмотрим возможность индуцирования хиральности в рацемической газообразной смеси спонтанно ориентированных молекул посредством лазерного электродипольного возбуждения. Будем считать энергии собственных состояний равными

$$|S\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle_i + |D\rangle_i), |A\rangle_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle_i - |D\rangle_i), \quad (3)$$

где  $i$  характеризует колебательно-вращательное состояние, близкими друг к другу, так что воздействовать на молекулу непосредственно полем на разностной частоте невозможно. Вместо этого предполагается осуществить цепочку симметрических и антисимметрических резонансных дипольных переходов с возбуждением колебательно-вращательных уровней ядерной подсистемы, в конечном итоге приводящую к когерентной связанности исходных (невозбуждённых) состояний молекулы  $|S\rangle_0$  и  $|A\rangle_0$  (другими словами, обеспечивающих неодинаковые скорости переходов  $|L\rangle_0 \Rightarrow |D\rangle_0$  и  $|D\rangle_0 \Rightarrow |L\rangle_0$ ). Для простоты предположим, что частоты всех переходов в цепочке различны. Пример указанной цепочки схематически изображён на рис. 5. Рассмотрим общие условия, которым должны удовлетворять поля.

1) Поля должны быть некопланарны [13]. Преобразование инверсии не меняет исходное хиральное состояние среды, но изменяет конечный результат воздействия полей (при инверсии правый энантиомер становится левым). Следовательно, преобразование инверсии (либо отражения, что для изотропной среды эквивалентно в силу инвариантности гамильтониана свободного движения относительно поворотов) должно изменить воздействие поля на систему, т. е. структуру поля, а это в случае изотропной среды произойдёт лишь тогда, когда поляризационная конфигурация лазерного поля и геометрическая конфигурация матричных элементов дипольных моментов переходов цепочки

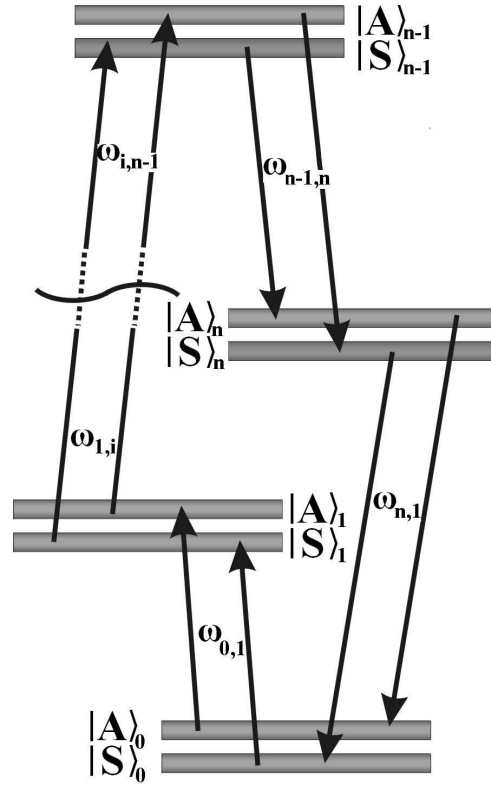


Рис. 5: Принципиальная схема индуцирования хиральности в случае, когда дуплетное расщепление хиральных подуровней энергетически пренебрежимо мало. Уровни  $|S\rangle_0$  и  $|A\rangle_0$  когерентно связаны при помощи  $n+1$  резонансного дипольного перехода.

некомпланарны. (т. е. когда их конфигурация до преобразования не может быть совмещена с конфигурацией после преобразования при помощи поворотов).

2) При изменении фазы поля, отвечающего за любой из переходов в цепочке на  $\pi$ , хиральность изменит знак. Здесь ситуация полностью аналогична процессам нелинейного светового отклика, при котором фаза осцилляций дипольного момента на комбинационной частоте определяется фазами воздействующих полей. Хиральные состояния  $|D\rangle_i$  и  $|L\rangle_i$  не являются собственными состояниями гамильтониана  $H_0$  невозмущённой динамики молекулы, поэтому  $\hat{\chi}$ , также как и оператор дипольного момента, недиагонален, а следовательно, фазово чувствителен. Проиллюстрируем это применительно к схеме индуцирования хиральности, изображённой на рис. 5 для случая, когда хиральность возбуждается посредством последовательности  $n + 1$  неперекрывающихся импульсов

$$\vec{E}_i = \vec{\epsilon}_i A_i(t) \cos(\omega_i t + \varphi_i) \quad (i = 1 \dots n + 1) \quad (4)$$

с частотами, резонансными для переходов  $0 \leftrightarrow 1, 1 \leftrightarrow \dots \leftrightarrow (n-1), (n-1) \leftrightarrow n, n \leftrightarrow 0$  с дипольными моментами  $d_{0,1}, \dots, d_{n-1,n}, d_{n,0}$  соответственно. Гамильтониан  $H_I^{(i)}$  взаимодействия с молекулой для каждого из импульсов в приближении вращающейся волны (ПВВ) и гамильтониан свободного движения  $H_0$  в приближении полного вырождения дуплетных подуровней имеют вид:

$$\hat{H}_I^{(i)}(t) = \hbar \Omega_i(t) (e^{-i\varphi_i} |X\rangle_l \langle Y|_m + e^{i\varphi_i} |Y\rangle_m \langle X|_l) \quad (5)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{m=1}^{n+1} E_m |X\rangle_m \langle X|_m \quad (6)$$

Здесь  $\Omega_i(t) = A_i(t)d_{l,m}/\hbar$  — частоты Раби,  $X$  и  $Y$  означают  $S$  либо  $A$  в зависимости от характера соответствующего перехода между различными электронными либо колебательными состояниями, характеризуемыми индексами  $l$  и  $m$ , с энергиями  $E_m$  и  $E_n$ . Таким образом, мы считаем, что каждый переход происходит между дуплетными подуровнями либо только одинаковой симметрии, либо только разной (тип симметрии будем далее указывать соответственно индексами  $s$  и  $a$  в квадратных скобках). В начальный момент будем считать, что система находится в невозбуждённом состоянии, описываемом матрицей плотности  $\hat{\rho}$ :

$$\hat{\rho}(0) = \frac{1}{2}(|S\rangle_0 \langle S|_0 + |A\rangle_0 \langle A|_0) \quad (7)$$

Воздействие каждого импульса описывается оператором эволюции:

$$U_I^{(j)} = T \exp \left\{ \int_{t_j}^{t_j+\tau_j} dt \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_I^{(j)}(t) \right) \right\} = \exp \left\{ \int_{t_j}^{t_j+\tau_j} dt \left( -\frac{i}{\hbar} H_I^{(j)}(t) \right) \right\}. \quad (8)$$

Введём базис  $(|S\rangle_0, |A\rangle_0, |S\rangle_1, |A\rangle_1, \dots, |S\rangle_n, |A\rangle_n)^T$ . В нём оператор степени хиральности  $\hat{\chi}$  принимает вид:

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \mathbf{0} \\ & \sigma_1 \\ \mathbf{0} & \dots \\ & \sigma_1 \end{pmatrix}, \text{ где } \sigma_j \text{ — матрицы Паули} \quad (9)$$

Преобразуем последнее выражение к виду:

$$\hat{\chi} = i\hat{\chi}_1\hat{\chi}_2, \text{ где } \hat{\chi}_1 = \begin{pmatrix} \sigma_3 & \mathbf{0} \\ & \sigma_3 \\ \mathbf{0} & \dots \\ & \sigma_3 \end{pmatrix}, \hat{\chi}_2 = \begin{pmatrix} \sigma_2 & \mathbf{0} \\ & \sigma_2 \\ \mathbf{0} & \dots \\ & \sigma_2 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Из коммутационных соотношений для матриц Паули непосредственно следуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\hat{\chi}_1 \hat{H}_I^{(i)[s]}(t) &= \hat{H}_I^{(i)[s]}(t) \hat{\chi}_1, \quad \hat{\chi}_2 \hat{H}_I^{(i)[s]}(t) = \hat{H}_I^{(i)[s]}(t) \hat{\chi}_2, \\ \hat{\chi}_1 \hat{H}_I^{(i)[a]}(t) &= -\hat{H}_I^{(i)[a]}(t) \hat{\chi}_1, \quad \hat{\chi}_2 \hat{H}_I^{(i)[a]}(t) = -\hat{H}_I^{(i)[a]}(t) \hat{\chi}_2.\end{aligned}\quad (11)$$

Поэтому

$$\begin{aligned}\chi &= Tr \left[ \dots (U_I^{(i)[s]})^{-1} \dots (U_I^{(j)[a]})^{-1} \dots U_0^{-1} \hat{\chi} U_0 \dots U_I^{(j)[a]} \dots U_I^{(i)[s]} \dots \hat{\rho} \right] = \\ &= Tr \left[ \dots (U_I^{(i)[s]})^{-1} \dots (U_I^{(j)[a]})^{-1} \dots i \hat{\chi}_1 \hat{\chi}_2 \dots U_I^{(j)[a]} \dots U_I^{(i)[s]} \dots \hat{\rho} \right] = \\ &= Tr \left[ i \hat{\chi}_1 (\dots (U_I^{(i)[s]})^{-1} \dots U_I^{(j)[a]} \dots) (\dots (U_I^{(j)[a]})^{-1} \dots U_I^{(i)[s]} \dots) \hat{\chi}_2 \hat{\rho} \right] = \\ &= Tr [i \hat{\chi}_1 \hat{\chi}_2 \hat{\rho}] = 0\end{aligned}\quad (12)$$

Этот результат является достаточно общим: вывод легко обобщается на случай перекрывающихся импульсов, а также на случай ДХ, если частоты туннелирования между дуплетными подуровнями всех задействованных в схеме состояний равны и невелики (можно пренебречь связанными с расщеплением  $\hbar\omega_{AS}^{(i)}$   $i$ -го уровня отстройками от резонанса), когда

$$\frac{1}{\omega_{AS}^{(i)}} \gg \tau_I, \quad (13)$$

где  $\tau_I$  — суммарное время лазерного воздействия. Несмотря на то, что полная хиральность среды в этом случае равна нулю, хиральность  $\chi^{(i)}$  молекул, находящихся в  $i$ -м возбуждённом состоянии может оказаться отличной от нуля. В частности, для рассматриваемой цепочки переходов имеем индуцирование хиральности в основном и  $n$ -м возбуждённом состоянии:

$$\begin{aligned}\chi^{(0)} &= -\frac{1}{2} \cos(\omega_{AS}^{(0)} t) \cos(\varphi_1 + \dots + \varphi_{n-1} - \varphi_n - \varphi_{n+1}) \sin(2 \int_{t_1}^{t_1+\tau_1} \Omega_1(t) dt) \dots \\ &\dots \sin(\int_{t_{n-1}}^{t_{n-1}+\tau_{n-1}} \Omega_{n-1}(t) dt) \sin(\int_{t_n}^{t_n+\tau_n} \Omega_n(t) dt) \sin(2 \int_{t_{n+1}}^{t_{n+1}+\tau_{n+1}} \Omega_{n+1}(t) dt) \\ &\dots \sin(\int_{t_{n-1}}^{t_{n-1}+\tau_{n-1}} \Omega_{n-1}(t) dt) \sin(\int_{t_n}^{t_n+\tau_n} \Omega_n(t) dt) \sin(2 \int_{t_{n+1}}^{t_{n+1}+\tau_{n+1}} \Omega_{n+1}(t) dt) \dots\end{aligned}\quad (14)$$

Таким образом, результат воздействия аналогичен тому, которого (иным способом) хотят достичь авторы статей [14, 15] на первом этапе своего метода индуцирования хиральности (стр. 10).

В случае, когда  $\omega_{AS}^{(0)} \neq \omega_{AS}^{(n)}$  (такая ситуация имеет место в большинстве простейших хиральных молекул) при выполнении условия (13), степень хиральности отлична от



нуля и равна

$$\begin{aligned} \chi = & \cos\left(\frac{\omega_{AS}^{(0)} - \omega_{AS}^{(n)}}{2}t\right) \cos\left(\frac{\omega_{AS}^{(0)} + \omega_{AS}^{(n)}}{2}t\right) \cos(\varphi_1 + \dots + \varphi_{n-1} - \varphi_n - \varphi_{n+1}) \sin\left(2 \int_{t_1}^{t_1 + \tau_1} \Omega_1(t) dt\right) \dots \\ & \dots \sin\left(\int_{t_{n-1}}^{t_{n-1} + \tau_{n-1}} \Omega_{n-1}(t) dt\right) \sin\left(\int_{t_n}^{t_n + \tau_n} \Omega_n(t) dt\right) \sin\left(2 \int_{t_{n+1}}^{t_{n+1} + \tau_{n+1}} \Omega_{n+1}(t) dt\right) \end{aligned} \quad (15)$$

Из выражений 14, 15 ясно, что при изменении фазы поля, отвечающего за любой из переходов в цепочке на  $\pi$ , хиральность изменит знак. Следовательно, инверсия поля соответствует изменению степени хиральности:  $\chi \rightarrow (-1)^{n+1} \chi$ . Но инверсия поля должна соответствовать изменению знака индуцируемой хиральности:  $\chi \rightarrow -\chi$ . Отсюда вытекает

Следствие 1. Число переходов в цепочке должно быть нечётным.

С данным выводом связано определённое ограничение на использование бигармонической накачки:

Следствие 2. Для нечётности полного числа переходов в цепочке наряду с резонансными двухфотонными переходами должно присутствовать нечётное число однофотонных.

Следствие 3. Если направления поляризации  $n_\alpha$  резонансных полей ( $n_\alpha$  дипольных моментов переходов) цепочки лежат в некоторой плоскости  $\alpha$ , а остальные  $n_\perp$  ортогональны к ней, то  $n_\perp$  должно быть нечётным (доказательство аналогично обоснованию следствия 1).

3) Учёт правил отбора по вращениям молекулы как целого. При дипольном переходе вращательное состояние молекулы в большинстве случаев не может сохраниться неизменным. В то же время, для индуцирования хиральности необходимо, чтобы после цепочки переходов молекула вернулась в исходное вращательное состояние. Ограничимся рассмотрением симметричного волчка, у которого дипольные моменты переходов совпадают с направлениями главных осей тензора инерции. С направлениями этих осей свяжем штрихованную систему отсчёта  $\{x', y', z'\}$ , вращающуюся вместе с молекулой. В собственных вращательных состояниях такая молекула обладает определёнными значениями полного момента  $J$  и его проекциями  $M$  и на оси  $z$  неподвижной системы координат и  $z'$  подвижной соответственно. Переходы, вызываемые полями, поляризованными вдоль осей  $x$  и  $y$ , происходят только с изменением  $M$  на  $\pm 1$ . Следовательно, число таких переходов должно быть чётно. В силу изотропии среды, инверсия поля эквивалент-

на изменению знаков,  $x$ - или  $y$ -проекций его компонент, и в соответствии с 2) их число, следовательно, должно быть нечётным. Т. к. полное число переходов тоже должно быть нечётным, то число переходов, обусловленных  $z$ -проекциями полей, также должно быть нечётно. Заметим, что эти требования в точности совпадают с требованиями следствия 3.

## 5 Индуцирование хиральности в рацемической смеси молекул $\text{H}_2\text{O}_2$

### 5.1 Особенности молекулы $\text{H}_2\text{O}_2$

Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  является одной из простейших молекул, проявляющих хиральные свойства, которые обусловлены особенностями взаимодействия входящих в её состав атомов водорода. Последнее, прежде всего, характеризуется торсионным углом  $\theta$  между плоскостями, в которых лежат фрагменты ООН (рис. 6). Зависимость потенциальной энергии от  $\theta$  имеет вид, аналогичный изображённому на рис. 1, с высотой *cis*-барьера  $2460 \text{ см}^{-1}$ , *trans*-барьера  $386 \text{ см}^{-1}$  и минимальными значениями при  $\theta = \pm 111^\circ$  [2]. Основные параметры, характеризующие равновесное состояние молекулы, следующие [16]:  $\theta = 112.5^\circ$ , расстояние между атомами кислорода  $a_1 = 1.451 \text{ \AA}$ , длина связи ОН  $a_0 = 0.962 \text{ \AA}$ , угол, образованный атомами О, О и Н,  $\theta_1 = 99.9^\circ$ . Из-за низкой высоты *trans*-барьера дуплетное расщепление торсионных состояний достаточно велико. В основном состоянии оно составляет  $11.4 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует времени туннелирования между хиральными состояниями  $\tau_{\text{tun}} = 2.9 \text{ пс}$ , и быстро растёт с переходом молекулы в более высокие торсионные состояния. Кроме того, время туннелирования существенно меняется при возбуждении других колебательных мод молекулы. Энергии низших возбуждений некоторых колебательных мод приведены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что тепловым заселением приведённых в ней возбуждённых уровней при нормальных условиях ( $T \approx 200 \text{ см}^{-1}$ ) можно пренебречь.

В связи с большой разницей в массах между атомами О и Н с хорошей точностью можно считать, что главные оси инерции в молекуле  $\text{H}_2\text{O}_2$  совпадают с осями  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  на рис. 6, причём главные моменты инерции удовлетворяют соотношению:  $I_x, I_y \gg I_z$ .

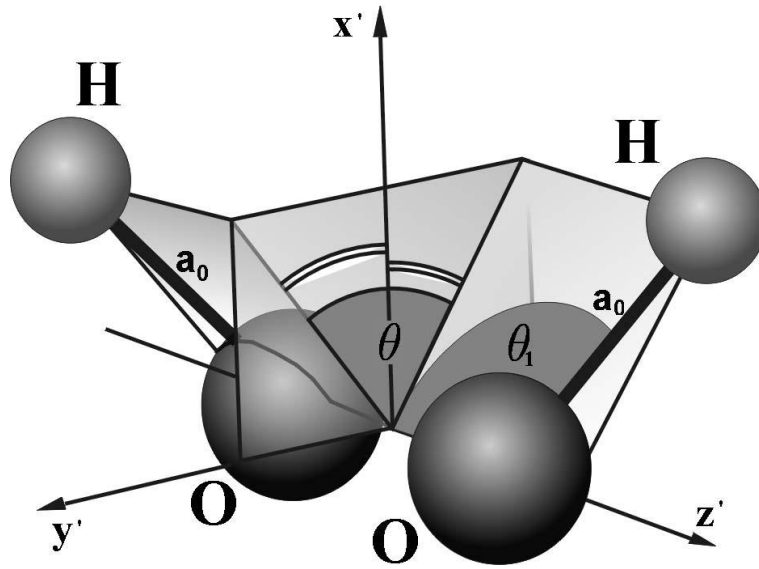


Рис. 6: Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  и жёстко связанная с ней подвижная система координат.  $\theta$  — двугранный угол, образованный плоскостями, проходящими через атомы кислорода  $\text{O}$  и один из атомов водорода  $\text{H}$  каждая;  $\theta_1$  — угол, образованный атомами  $\text{O}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{H}$ ;  $a_0$  — длина связи  $\text{OH}$ .

Поэтому свободное вращательное движение молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HOOD}$  можно разделить на быстрое движение легких ядер водорода вокруг связи  $\text{O}-\text{O}$  и медленное вращение с участием атомов кислорода. Это обстоятельство позволяет использовать упрощённые способы учёта вращательного движения при описании фотоиндуцированной динамики для малых значениях момента импульса:

1) *Аппроксимация симметричным волчком.* Для описания вращений молекулы используется модель симметричного волчка (т. е. полагается, что  $I_x = I_y = I$ ). В качестве обоснования данной модели в таблице 2 приведены значения энергий уровней вращательной структуры из [16] и энергии уровней, рассчитанные в модели эффективного симметричного волчка по формуле [17]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I} \right) k^2 \quad (16)$$

Здесь и далее будем обозначать символом  $J$  квантовое число полного момента, символами  $M$  и  $k$  — его проекции на ось  $z$  неподвижной системы координат и на ось  $z'$  подвижной (для собственных состояний симметричного волчка все три квантовые числа имеют определённые значения). Из анализа таблицы 2 можно заключить, что ошибки,

Таблица 1: Низколежащие колебательные уровни молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  (используются данные и обозначения [16]).

колебательная мода	характер колебаний	энергия нижнего возбуждённого состояния $ S\rangle_{\nu_i}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	энергия нижнего возбуждённого состояния $ S\rangle_{\nu_i}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	частота туннелирования $\tilde{\nu}$ ( $10^{11}$ ) Гц
0	основное состояние	0	11.4	3.42
$\nu_1$	симметрические колебания атомов Н вдоль связи ОН	3609.8	3618.0	2.46
$\nu_2$	симметрические изгибные колебания (изменение угла $\theta_1$ , образуемого атомами О, О и Н)	1395.9	1398.3	0.72
$\nu_5$	антисимметрические колебания атомов Н вдоль связи ОН	3610.7	3618.8	2.43
$\nu_6$	антисимметрические изгибные колебания (изменение угла $\theta_1$ , образуемого атомами О, О и Н)	1264.6	1285.1	6.15

Таблица 2: Сравнение значений энергий вращательных уровней  $E_{[16]}$  из [16]) с результатом расчёта для эффективного симметричного волчка  $E_{\text{св}}$

J	1	1	2	2	2	3	3	3	3
$E_{[16]}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	1.7105	10.8983	5.1312	14.2845	41.9446	10.2619	19.3635	47.0747	93.0687
		10.9328		14.3879	41.9446		19.5703	47.0751	
$E_{\text{св}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	1.7105	10.9156	5.1315	14.3365	41.9517	10.263	19.468	47.0832	93.1085
$ k $	0	1	0	1	2	0	1	2	3

вносимые использованием данной аппроксимации, для нижних вращательных подуровней не превышают нескольких десятых процента, т. е. такая аппроксимация является очень хорошей.

2) *Одномерная аппроксимация.* В [2] предлагалось пренебрегать вращением атомов кислорода (т. е. считать направление оси  $z'$  на рис. 6 фиксированным относительно

неподвижной системы координат, сведя задачу о вращениях к одномерной). В этом случае вращательное состояние молекулы описывается всего лишь одним квантовым числом  $k$ . Результаты расчётов, приведённые ниже, свидетельствуют о том, что несмотря на грубость этого приближения, оно позволяет получать качественно верные результаты. Этот вывод будет сделан исходя из сравнения с расчётами, выполненными с использованием модели симметричного волчка.

## 5.2 Сценарии индуцирования хиральности

Исследуем возможность управления хиральностью молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с помощью нескольких пикосекундных линейно поляризованных импульсов с частотами ближнего ИК-диапазона, вызывающих резонансные колебательно-вращательные переходы. Из выводов раздела 4 следует, что таких импульсов должно быть не менее трёх (иначе невозможно обеспечить поляризационную некомпланарность). В то же время, многоимпульсные схемы, соответствующие длинным цепочкам переходов, представляются труднореализуемыми, поскольку необходимым условием индуцирования хиральности являются жёсткие фазовые корреляции между всеми воздействующими импульсами.

Вначале будем вести рассмотрение с использованием одномерной аппроксимации вращений. Несмотря на большое различие в массах атомов О и Н такая аппроксимация — очень грубое приближение: из всех правил отбора учитывается только одно (по проекции  $k$  на ось  $z'$ ), даже из классических оценок можно показать, что воздействие полей вызывает достаточно быстрое вращение оси  $z'$ , квантовые особенности которого никак не учитываются. Поэтому применение такой аппроксимации корректно лишь для специальных модельных начальных условий. Тем не менее, модель достаточно хорошо описывает ряд характерных особенностей процесса индуцирования хиральности. Важным её достоинством является возможность получения аналитических решений благодаря её относительной простоте.

В качестве *модельных начальных условий* было выбрано состояние с нулевой вращательной температурой ( $k = 0$ ), в котором из всех колебательных подуровней заселены лишь 2 нижних торсионных, соответствующие низшим симметрическому и антисимметрическому по хиральной реакционной координате состояниям.

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

Поскольку направление оси  $z'$  (см. рис 6) считается неизменным в течение лазерного воздействия, удобно ввести дополнительную неподвижную систему координат  $x_1, y_1, z_1$ , направление оси  $z_1$  которой совпадает с осью  $z'$ , а ось  $y_1$  лежит в плоскости  $(y, z)$  (см. рис. 7а).

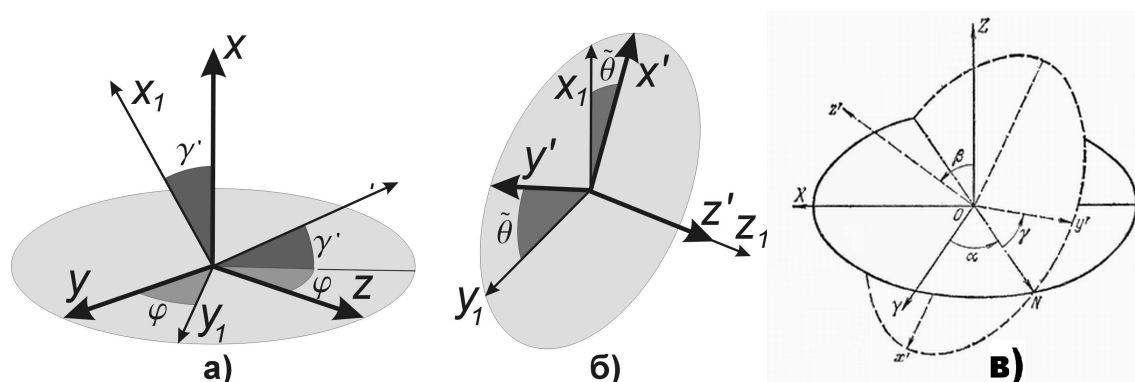


Рис. 7: Относительная ориентация систем координат: а)  $\{x, y, z\}$  и  $\{x_1, y_1, z_1\}$  (задаётся углами  $\phi$  и  $\gamma'$ ), б)  $\{x_1, y_1, z_1\}$  и  $\{x', y', z'\}$  (описывается углом  $\tilde{\theta}$ ), в)  $\{x_1, y_1, z_1\}$  и  $\{x, y, z\}$  (определяется углами Эйлера  $\alpha, \beta$  и  $\gamma$ ).

В этой системе вращение молекулы описывается только одним углом  $\tilde{\theta}$  (см. рис. 7б). Собственные функции вращательного гамильтониана  $\hat{H}_{\tilde{\theta}}$  имеют вид:

$$|k_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(k\tilde{\theta}), \quad |k_c\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & (\text{при } k = 0), \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(k\tilde{\theta}) & (\text{при } k > 0) \end{cases} \quad (17)$$

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

Те колебательно-вращательные подуровни, которые будут вовлечены в динамику, являются низколежащими, поэтому колебательные и вращательные возбуждения можно считать независимыми, и собственные значения гамильтониана невозмущённого движения в этом случае представляются в виде:  $|X\rangle_{\nu_l}^{k_n} = |X\rangle_{\nu_l} |k_n\rangle$ , где  $X=A, S$  характеризует торсионное состояние,  $\nu_l$  соответствует другим колебательным возбуждениям (см.

таблицу 1),  $k_n$  ( $n = c, s$ ) описывает вращательное состояние молекулы. Для краткости далее будем называть моды  $\nu_1, \nu_2, \nu_5$  и  $\nu_6$   $\nu$ -возбуждениями.

С использованием всех этих приближений и обозначений приступим к описанию предлагаемой схемы :

### Схема № 1

№ импульса в порядке следования приблизительная частота [ $\frac{1}{3 \cdot 10^{10}} \text{c}^{-1}$ ]	1			2	3
	3610			2213	1396
направления дипольных моментов возбуждаемых переходов (в с-ме $\{x', y', z'\}$ )	$\{1, 0, 0\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{0, 0, 1\}$	$\{1, 0, 0\}$	$\{1, 0, 0\}$
изменение $\nu$ -возбуждения при переходе	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_1$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_5$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_5$	$\nu_1 \leftrightarrow \nu_2$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_2$
изменение торсионного состояния при переходе	-	+	-	-	-
$\Delta k$ при переходе	$\pm 1$	$\pm 1$	0	$\pm 1$	$\pm 1$

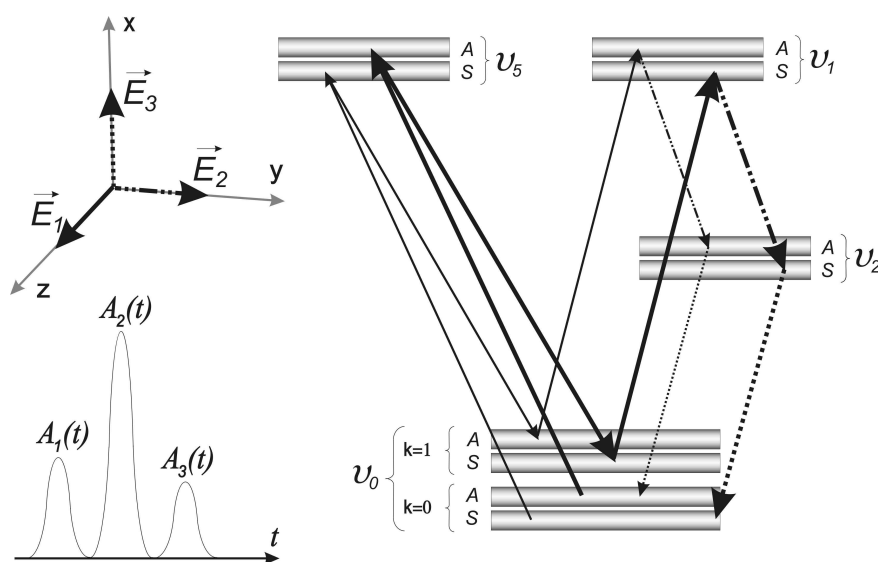


Рис. 8: Поляризационная конфигурация импульсов, последовательность их следования и цепочка возбуждаемых колебательно-вращательных переходов в схеме 1. Сплошные, штрихпунктирные и пунктирные стрелки изображают воздействие 1-го, 2-го и 3-го импульсов соответственно.

Воздействие импульсов поясняет рис. 8. Из него видно, что схема удовлетворяет требованию следствия 1 раздела 4. Конечным результатом воздействия предполагается разделение  $L$ - и  $D$ -энантиомеров, так что один из них оказывается в возбуждённом состоянии  $\nu_2$ , а второй — в основном. Описание динамики будем проводить в 24-уровневом приближении с базисом

$$\begin{aligned} & \{ |S\rangle_{\nu_0}^{0c}, |A\rangle_{\nu_0}^{0c}, |S\rangle_{\nu_0}^{1c}, |A\rangle_{\nu_0}^{1c}, |S\rangle_{\nu_0}^{1s}, |A\rangle_{\nu_0}^{1s}, |S\rangle_{\nu_2}^{0c}, |A\rangle_{\nu_2}^{0c}, |S\rangle_{\nu_2}^{1c}, |A\rangle_{\nu_2}^{1c}, |S\rangle_{\nu_2}^{1s}, |A\rangle_{\nu_2}^{1s}, \\ & |S\rangle_{\nu_5}^{0c}, |A\rangle_{\nu_5}^{0c}, |S\rangle_{\nu_5}^{1c}, |A\rangle_{\nu_5}^{1c}, |S\rangle_{\nu_5}^{1s}, |A\rangle_{\nu_5}^{1s}, |S\rangle_{\nu_1}^{0c}, |A\rangle_{\nu_1}^{0c}, |S\rangle_{\nu_1}^{1c}, |A\rangle_{\nu_1}^{1c}, |S\rangle_{\nu_1}^{1s}, |A\rangle_{\nu_1}^{1s} \}^T. \end{aligned} \quad (18)$$

В этом базисе в ПВВ гамильтониан взаимодействия с полем (4) принимает вид:

$$\hat{H}_I = \begin{pmatrix} \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathbb{A}_3 \Upsilon_3 & \emptyset \sigma_0 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,3} & \sigma_1 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,2} & \emptyset & \emptyset & \emptyset \sigma_0 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,1} \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_3 \Upsilon_3 & \emptyset & \emptyset \sigma_1 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,2} & \sigma_0 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,3} & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,3} & \sigma_0 \mathbb{A}_1 \Upsilon_{1,1} & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_3^* \Upsilon_3 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_2 \Upsilon_2 \\ \sigma_0 \mathbb{A}_3^* \Upsilon_3 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_2 \Upsilon_2 & \emptyset & \emptyset \\ \sigma_0 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,3} & \sigma_1 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,2} & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \sigma_1 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,2} & \sigma_0 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,3} & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,3} & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,1} & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_2^* \Upsilon_2 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \\ \sigma_0 \mathbb{A}_1^* \Upsilon_{1,1} & \emptyset & \emptyset & \sigma_0 \mathbb{A}_2^* \Upsilon_2 & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset & \emptyset \end{pmatrix}. \quad (19)$$

Здесь (с учётом (17))

$$\emptyset = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbb{A}_j(t, \varphi_j) = \frac{A_j(t)}{2} e^{-i\varphi_j}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Upsilon_{1,1}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | S \rangle_{\nu_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | A \rangle_{\nu_1}, \\ \Upsilon_{1,2}(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | S \rangle_{\nu_5} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | A \rangle_{\nu_5}, \\ \Upsilon_{1,3}(\varphi, \gamma) &= \langle S |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | S \rangle_{\nu_5} = \langle A |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | A \rangle_{\nu_5}, \\ \Upsilon_2(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S |_{\nu_1} (\vec{\epsilon}_2(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | S \rangle_{\nu_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A |_{\nu_1} (\vec{\epsilon}_2(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | A \rangle_{\nu_2}, \\ \Upsilon_3(\varphi, \gamma) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle S |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | S \rangle_{\nu_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle A |_{\nu_0} (\vec{\epsilon}_1(\varphi, \gamma), \vec{d}(\varphi, \gamma)) | A \rangle_{\nu_2}, \end{aligned} \quad (21)$$

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



В случае, когда импульсы не перекрываются, выражения для локальных значений полной степени хиральности  $\chi$  и степеней хиральности молекулы в основном и возбуждённом состоянии  $\chi_{\nu_0}$  и  $\chi_{\nu_2}$  принимают следующий вид:

$$\chi_{\nu_0} = \frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 t + \varphi_0), \quad (22)$$

$$\chi_{\nu_2} = -\frac{\chi_0}{2} \cos(2\pi\tilde{\nu}_2 t + \varphi_0), \quad (23)$$

$$\chi = -\chi_0 \sin(\pi(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_2)t) \sin(\pi(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_2)t), \quad (24)$$

где  $\chi_0$  — амплитудное значение осцилляций степени хиральности, которое выражается формулой

$$\begin{aligned} \chi_0 = & 4 \sin(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3) \sin(\mathcal{S}_2 \Upsilon_2) \sin(2\mathcal{S}_3 \Upsilon_3) \Upsilon_{1,1} \Upsilon_{1,2} \Upsilon_{1,3} \cdot \\ & \frac{\sin\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2} (\Psi_1 - \Upsilon_{1,1}^2) + \sin\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1} (\Upsilon_{1,1}^2 + \Psi_1)}{\sqrt{2} \Psi_1^2 \sqrt{\Psi_2^2 - \Psi_1^2}} \cdot \\ & \cdot \left( \cos\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_2 - \Psi_1}}{\sqrt{2}}\right) - \cos\left(\frac{\mathcal{S}_1 \sqrt{\Psi_1 + \Psi_2}}{\sqrt{2}}\right) \right), \end{aligned} \quad (25)$$

где

$$\Psi_1(\varphi, \gamma) = \sqrt{\Upsilon_{1,1}^4 + 16\Upsilon_{1,2}^2 \Upsilon_{1,3}^2}, \quad (26)$$

$$\Psi_2(\varphi, \gamma) = \Upsilon_{1,1}^2 + 2\Upsilon_{1,2}^2 + 2\Upsilon_{1,3}^2, \quad (27)$$

$$\mathcal{S}_j = \int \frac{A_j(t)}{2} dt. \quad (28)$$

Легко видеть, что решение удовлетворяет всем сформулированным в разделе 4 необходимым условиям индуцирования хиральности в неориентированных молекулах при некопланарных поляризациях импульсов.

Амплитуда осцилляций степени хиральности  $\chi_0$  достигает максимального значения 0.85 при  $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$ ,  $\mathcal{S}_2 \Upsilon_2 = \pi/2$ ,  $\mathcal{S}_3 \Upsilon_3 = \pi/4$ ,  $\mathcal{S}_1 \Upsilon_{1,1} = 1.22$ ,  $\mathcal{S}_1 \Upsilon_{1,2} = 1.19$ ,  $\mathcal{S}_1 \Upsilon_{1,3} = 1.19$ . Таким образом, эффективность использования данной схемы при воздействии на молекулу с преориентированной определённым образом осью  $z'$  может достигать 85 %.

Для получения количественных результатов в случае неориентированных молекул необходимо оценить величины  $\Upsilon_j$ . Такие оценки были проведены с использованием аппроксимации  $\nu$ -мод гармоническими осцилляторами и приближённого равенства  $|X\rangle_{\nu_i} =$

$|X\rangle|\nu_l\rangle$  ( $X = A, S$ ). В этих приближениях

$$\begin{aligned}
\frac{\langle \nu_0 | \vec{d} | \nu_1 \rangle}{\hbar} &\approx 14394.8 \vec{n}_{x'} \frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}} & \frac{\langle \nu_0 | \vec{d} | \nu_5 \rangle}{\hbar} &\approx 14394.8 \vec{n}_{y'} + 2514.04 \vec{n}_{z'} \frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}} \\
\frac{\langle \nu_0 | \vec{d} | \nu_2 \rangle}{\hbar} &\approx 4044.14 \vec{n}_{x'} \frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}} & \frac{\langle \nu_0 | \vec{d} | \nu_6 \rangle}{\hbar} &\approx 4258.3 \vec{n}_{y'} + 24337.3 \vec{n}_{z'} \frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}} \\
\frac{\langle \nu_1 | \vec{d} | \nu_2 \rangle}{\hbar} &\approx 267.9 \vec{n}_{x'} \frac{\text{М}}{\text{В}\cdot\text{с}} & \langle L | \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) | L \rangle &\approx \langle L | \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) | D \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{29}$$

Рассчитанные с использованием (29) значения  $\Upsilon_j$ , были подставлены в (25), после чего полученное выражение было усреднено по  $\varphi$  и  $\gamma'$ , т. е. по всевозможным ориентациям молекулы. В результате было получено выражение для  $\chi_0$  как функции только параметров лазерного поля. Численно было найден её максимум  $\chi_0^{max} = 0.23$ . Ему соответствуют ортогональные поляризации импульсов накачки,  $\mathcal{S}_1 = 6.02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}\cdot\text{с}}{\text{М}}$ ,  $\mathcal{S}_2 = 1.39 \cdot 10^{-2} \frac{\text{В}\cdot\text{с}}{\text{М}}$ ,  $\mathcal{S}_3 = 4.49 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}\cdot\text{с}}{\text{М}}$ ,  $\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 = \pi/2$ . Для этих оптимальных параметров на рис. 9а, б показана зависимость эффективности воздействия от ориентации молекулы. Видно, что достигается практически полная асимметрия воздействия: от ориентации зависит лишь модуль  $\chi_0$ , но не её знак. Рисунок 9в иллюстрирует роль некопланарности: ортогональная конфигурация поляризаций импульсов является наилучшей, а при компланарной конфигурации эффект индуцирования хиральности полностью пропадает.

Итак, работоспособность схемы 1 можно считать обоснованной, однако полученные количественные результаты не заслуживают доверия из-за грубости использованных упрощений: одномерной аппроксимации вращений и неучёта расстройек. Уточним полученные выше результаты с использованием модели симметричного волчка для описания вращений. Из правил отбора по  $J$ ,  $M$  и  $k$  вытекает, что схема типа изображённой на рис. 8 не может быть реализована, если учитывать только вращательные подуровни с  $J < 2$ . Это, кстати, является подтверждением некорректности предположения о неподвижности оси  $z'$ . Поэтому будем рассматривать модель, включающую все состояния с  $J < 3$  (всего 35 подуровней для каждого колебательного состояния) Вообще говоря, к этой группе энергетически близко расположенных состояний следовало бы добавить некоторые состояния с  $J=3$ , но поскольку этих уровней немного и дипольные моменты переходов на эти уровни малы, а также в силу того, что при модельных начальных условиях их заселение возможно лишь в результате 2-хфотонного перехода, их учёт несущ-

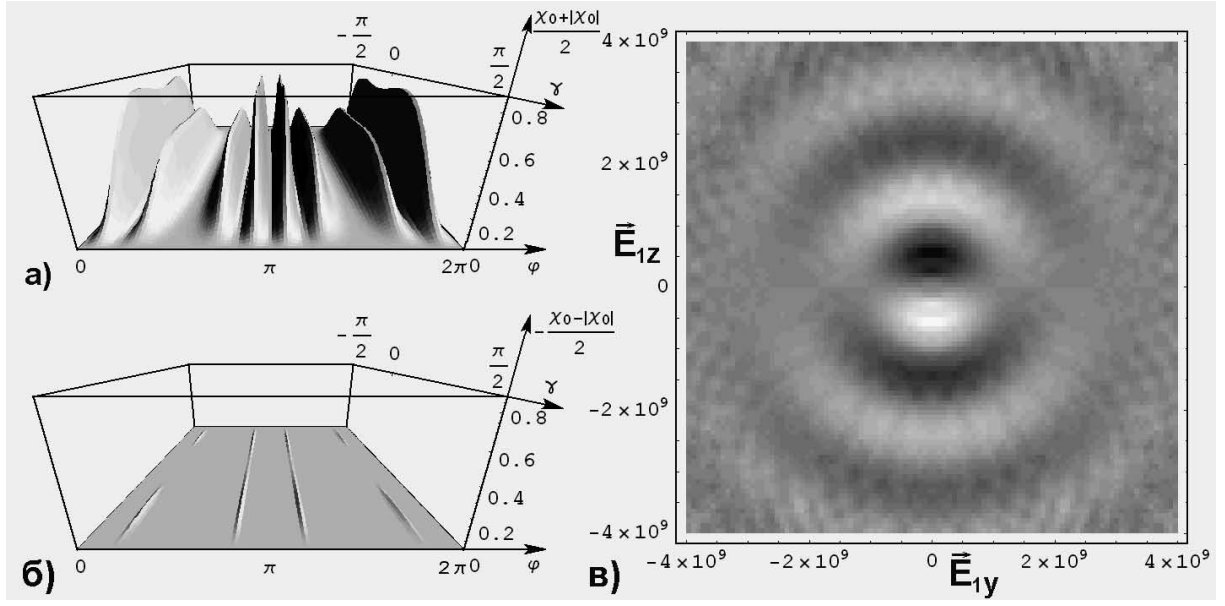


Рис. 9: Анализ схемы 1 в приближении одномерной аппроксимации вращений: а), б) — зависимость эффективности индуцирования хиральности от углов  $\varphi$  и  $\gamma'$ , задающих ориентацию оси  $z'$ , при оптимальных параметрах воздействующих импульсов; в) — зависимость эффективности индуцирования хиральности от амплитуды  $\left[\frac{B}{M}\right]$  и поляризации 1-го импульса прямоугольной формы длительностью  $10^{-12}$ с при оптимальных параметрах 2-го и 3-го.

ществлен. Так же как и раньше считаем вращения и колебания независимыми друг от друга; вращательные собственные функции рассчитывались по известной формуле [17]:

$$|J, M, k\rangle = \frac{i^J e^{iM\alpha + ik\gamma} \sqrt{2J+1} \cos^{k+M}\left(\frac{\beta}{2}\right) \sqrt{\frac{(J-k)!(J+k)!}{(J-M)!(J+M)!}} P_{J-k}^{(k-M, k+M)}(\cos(\beta)) \sin^{k-M}\left(\frac{\beta}{2}\right)}{2\sqrt{2}\pi}, \quad (30)$$

где  $P_n^{(a,b)}(\cos(\beta))$  — полиномы Якоби,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — углы Эйлера, связывающие подвижную систему координат  $\{x', y', z'\}$  с неподвижной, как показано на рис. 7в.

При описании динамики будем учитывать отстройки частот переходов от центральных частот возбуждающих импульсов, обусловленные наличием вращательной структуры и расщеплением торсионных дублетов  $|S\rangle$  и  $|A\rangle$ . Роль первых и вторых качественно различна: вращательное расщепление делает неравноправными реализации цепочек переходов через различные вращательные подуровни состояния  $\nu_0$ . Именно благодаря

этому, выбирая надлежащим образом центральные частоты и длительности импульсов, можно осуществлять “селекцию” цепочек, индуцирующих хиральность нужного знака. Если бы вращательного расщепления не было, такая селекция была бы невозможна и хиральность не возбуждалась бы. Это утверждение было проверено при помощи численных расчётов для всех предлагаемых в данной работе схем индуцирования хиральности путём формального зануления вращательных отстроек в гамильтониане взаимодействия с полем. Роль торсионных расстроек двойка: с одной стороны, в соответствии с результатами раздела 4 зависимость частот туннелирования от колебательного состояния (см. таблицу 1) избавляет от необходимости проведения сценария стереомутации, с другой же стороны, она является дефазирующим фактором, одинаково вредным для всех цепочек схемы при длительностях импульсов, превышающих характерное различие во временах туннелирования между вовлечёнными в цепочки колебательными уровнями. Характерной расстройкой является величина порядка  $\delta \simeq 3\text{см}^{-1}$ . Соответствующее характерное время расстройки когерентности  $\Delta\tau = \frac{1}{2c\delta} \simeq 5 \cdot 10^{-12}$  с. В соответствии с этим длительность возбуждающих импульсов не должна превышать  $10^{-12}$  с.

С использованием оценок (29) были получены следующие оптимальные условия для индуцирования хиральности при модельных начальных условиях при помощи импульсов прямоугольной формы:

параметр	импульс		
	1	2	3
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) $[\text{см}^{-1}]$	3614.23 (0.33)	2207.13 (-9.67)	1407.1 (10)
длительность $[10^{-13} \text{ с}]$	9	7.4	12.5
$\mathcal{S} [10^{-3} \frac{\text{В}\cdot\text{с}}{\text{М}}]$	13.3	14.4	10.3

Поляризации импульсов должны быть взаимно ортогональны. Индуцированная при этих параметрах хиральность описывается формулами (22, 23, 24) со значением  $\chi_0 = 0.13$ . Очевидно, что эти численные оценки значительно разнятся с полученными в приближении одномерной аппроксимации вращений.

Модельные начальные условия с нулевой вращательной температурой, использованные в вышеприведённых расчётах, на практике труднореализуемы. Для практического проведения эксперимента наиболее удобны нормальные условия (н. у.), поэтому

весь дальнейший анализ будем проводить для них. Н. у. соответствует практически равномерное заселение нижних вращательных подуровней основного состояния, заселением же  $\nu$ -уровней можно пренебречь. При рассмотрении динамики при н. у. необходим как учёт взаимодействия большой группы близко расположенных вращательных уровней, так и фазовая корреляция осцилляций индуцированной динамической хиральности между различными вращательными состояниями. Поэтому даже для качественных оценок модель с фиксированной осью  $z'$  слишком груба. Расчёт с использованием модели симметричного волчка в тех же приближениях, что использовались при расчётах для модельных начальных условий, дал следующие оптимальные параметры импульсов:

параметр	импульс		
	1	2	3
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) $[\text{см}^{-1}]$	3614.23 (0.33)	2205.13 (-9.67)	1409.1 (10)
длительность $[10^{-13} \text{ с}]$	9.8	8.1	10
$\mathcal{S} [10^{-3} \frac{\text{В}\cdot\text{с}}{\text{М}}]$	10.7	13.4	10.3

Поляризации импульсов должны быть взаимно ортогональны. Поведение хиральности описывается формулами (22, 23, 24) со значением  $\chi_0 = 0.034$  (это значение нормировано на суммарную населённость колебательно-вращательных уровней, вовлечённых в динамику. Для данной схемы такими уровнями являются все вращательные подуровни уровней  $\nu_1, \nu_2, \nu_5$  с  $J < 3$ . Приведённый способ нормировки для степени хиральности будет использован и во всех дальнейших оценках).

Представляется интересным исследовать зависимость эффективности лазерного воздействия от параметров импульсов. На рис. 10 показаны две зависимости амплитуды осцилляций индуцированной хиральности  $\chi_0$  от амплитуды и поляризации 1-го импульса для модельных (рис. 10а) и нормальных (рис. 10б) начальных условий. В качественном отношении зависимость рис. 10а не отличается от аналогичной зависимости рис. 9в, рассчитанной с использованием одномерной аппроксимации вращений за исключением только более быстрого спада эффективности индуцирования хиральности при нарушении ортогональности. При любых амплитудах импульса наилучшей в этом случае является взаимно ортогональная поляризация импульсов. В случае нормальных условий

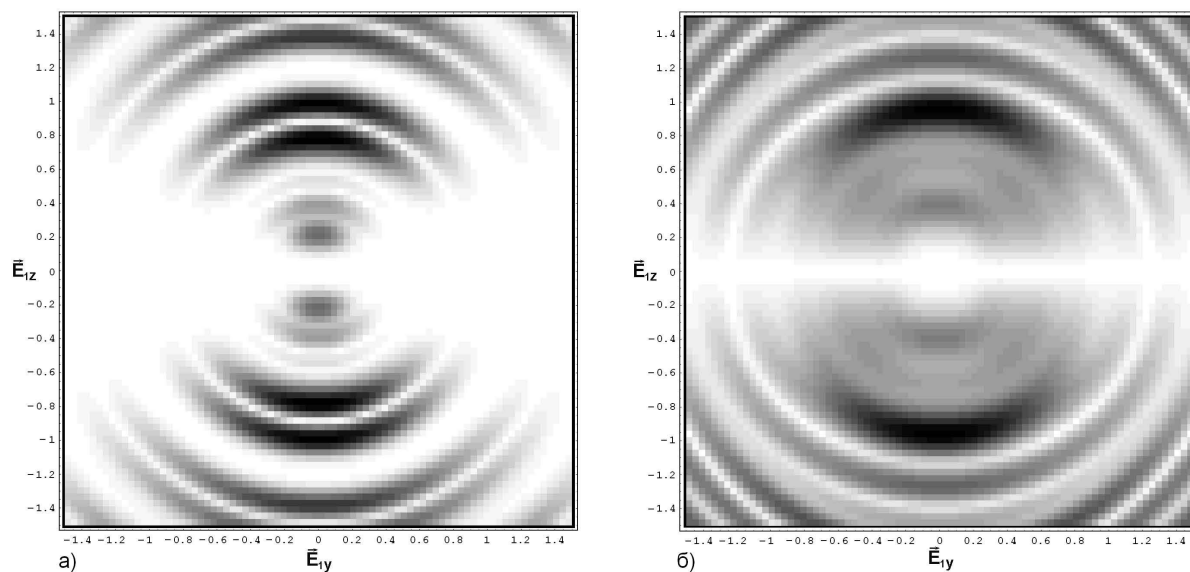


Рис. 10: Анализ схемы 1 в приближениях модели симметричного волчка (с учётом от-  
 строек). Зависимость амплитуды осцилляций индуцированной хиральности  $\chi_0$  от ам-  
 плитуды  $\left[ \frac{A_1}{A_{1\text{оптимальное}}} \right]$  и поляризации 1-го импульса прямоугольной формы оптималь-  
 ной длительности при фиксированных (оптимальных) параметрах 2-го и 3-го для слу-  
 чаев а) — модельных начальных условий, б) — нормальных условий.

это не так (например, при амплитуде 1-го импульса 0.7 от оптимальной максимум  $\chi_0$  соответствует углу  $\sim 45^\circ$  между поляризациями 2-го и 3-го импульсов), хотя глобаль-  
 ный максимум по амплитуде и поляризации достигается при ортогональной поляриза-  
 ции. Такая специфика объясняется тем, что как оптимальные параметры, так и чувстви-  
 тельность к неортогональности и фаза возбуждаемой хиральности неодинаковы для мо-  
 лекул, изначально находящихся в разных вращательных состояниях. Может получиться  
 так, что при ортогональной поляризации вклады молекул, изначально находившихся  
 на разных вращательных подуровнях, в полную хиральность будут иметь разные знаки.  
 Тогда нарушение ортогональности, приводящее к перераспределению вкладов в полную  
 хиральность разных вращательных подуровней, может улучшить условия её возбужде-  
 ния. Некомпланарность полей, требующаяся для индуцирования хиральности, означает  
 непараллельность направлений распространения возбуждающих импульсов, что при-  
 водит к определённым трудностям её индуцирования в макрообъёме из-за зависимости  
 фазы индуцированной хиральности от фазы каждого из полей, возбуждающих диполь-

ные переходы в цепочке. Пусть у нас есть 2-фотонный переход  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle \rightarrow |3\rangle$  между состояниями  $|1\rangle$  и  $|3\rangle$  с близкими значениями энергии (разные вращательные подуровни одного колебательного состояния и т. п.), происходящий с изменением симметрии торсионного состояния. Тогда этот переход может быть осуществлён с использованием только одного поля. При этом фаза воздействующего поля найдёт отражение в конечном состоянии лишь в членах, обусловленных различием в энергиях между состояниями, т. о. играет роль малой поправки. Поэтому в соответствии с изложенным в разделе 4, если дипольные моменты составляющих 1-фотонных переходов некомпланарны, можно построить схему индуцирования хиральности, в которой используются 2 пересекающихся под некоторым не равным нулю углом световые пучки, причём результат воздействия не зависит от фазовых характеристик 1-го пучка, возбуждающего указанный 2-хфотонный переход. При этом условия фазового согласования для индуцирования хиральности определённого знака будут удовлетворяться на расстояниях, определяемых дисперсией фазовых и групповых скоростей составляющих 2-го пучка и указанными поправками. Таким образом, становится возможным индуцирование хиральности нужного знака в макроскопическом объёме, содержащем большое число молекул. Подобный подход представляется особенно удобным при исследовании динамической хиральности. Используя все сказанное, модифицируем схему 1:

### Схема № 2

	первый пучок, распространяющийся вдоль оси $x$	второй пучок, распространяющийся вдоль оси $z$		
		2	3	4
№ импульса в порядке следования	1	2	3	4
приблизительная частота [ $3 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$ ]	3610	1396	2213	3610
поляризация импульсов (в с-ме $\{x, y, z\}$ )	$\{0, n_{1y}, \sqrt{1 - n_{1y}^2}\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{1, 0, 0\}$
изменение $\nu$ -возбуждения при переходе (в скобках указаны “паразитные” переходы)	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_5$ $(\nu_0 \leftrightarrow \nu_1)$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_2$	$\nu_1 \leftrightarrow \nu_2$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_1$ $(\nu_0 \leftrightarrow \nu_5)$

После воздействия последнего импульса молекулы в колебательных состояниях  $\nu_0$  и  $\nu_1$  приобретают ненулевые хиральности, цепочка переходов, приводящая к индуцированию хиральности, аналогична изображенной на рис. 8, изменён лишь порядок переходов. Поляризации (параметр  $n_{1y}$ ), амплитуды и длительности импульсов выбираются

таким образом, чтобы 1-й импульс преимущественно вызывал изменение вращательно-торсионного состояния молекул, посредством 2-х фотонных переходов через уровень  $\nu_5$ , взаимодействие же с подуровнем  $\nu_1$  подавлялось, а для 4-го импульса, наоборот, взаимодействие же с подуровнем  $\nu_5$  подавлялось, и основным его воздействием являлись переходы  $\nu_0 \leftrightarrow \nu_1$ . При этих условиях в пренебрежении отстройками, “паразитными” взаимодействиями и дисперсией фазовых скоростей фаза осцилляций хиральности, отсчитываемая относительно момента окончания 4-го импульса, определяется как

$$\varphi = (\omega_1\tau - \vec{k}_1\vec{r} + \varphi_1 + \Delta\varphi_1) - (\omega_1\tau - \vec{k}_1\vec{r} + \varphi_1) + (\vec{k}_2\vec{r} + \varphi_2) + (\vec{k}_3\vec{r} + \varphi_3) - (\vec{k}_4\vec{r} + \varphi_4) = \Delta\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + (\vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4)\vec{r} = \Delta\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \frac{\omega_2 + \omega_3 - \omega_4}{c}z = \Delta\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 \quad (31)$$

Здесь  $\omega_j$ ,  $\vec{k}_j$  и  $\varphi_j$  — частота, волновой вектор и фаза  $j$ -го импульса,  $\tau > 0$  — относительная задержка между временем прихода в точку  $\vec{r}$  расположения молекулы импульсов 1-го и 2-го пучка (как и раньше, импульсы считаем неперекрывающимися), наличие  $\Delta\varphi_1$  обусловлено неколлинеарностью дипольных моментов переходов, индуцируемых 1-м импульсом.  $\varphi$ , таким образом, не зависит от  $\tau$  и  $\varphi_1$ .

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

параметр	импульс			
	1	2	3	4
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) [см <sup>-1</sup> ]	3615.4 (1.5); $n_{1y}=0.8$	2208.1 (-9.67)	1407.1 (10)	3615.4 (0.33)
длительность [10 <sup>-13</sup> с]	9.9	7.5	7.5	4.3
$\frac{A_i}{2}$ [10 <sup>9</sup> В/М]	1	1	10	1

Здесь амплитуды импульсов были выбраны с учетом ограничений на применимость модели при больших интенсивностях, которые связаны с возрастанием роли нерезонансных переходов на более высокие колебательные уровни, а также подключением взаимодействия с подуровнями с большими  $J$ . Амплитуда напряженности импульса 3 может быть взята на порядок больше амплитуд импульсов 1, 2 и 4 из-за больших отстроек от



частот других внутримолекулярных переходов. Приведённым параметрам соответствует амплитудное значение степени хиральности  $10^{-2}$ . Это значение заметно меньше, чем при использовании схемы 1 т. к. вклад “паразитных” переходов даже для оптимальных импульсов весьма велик. Из-за этого, к сожалению, схема оказывается очень чувствительной к величине временной задержки между импульсами 1-го и 2-го пучка (см. рис 11а). Из рисунка видно, что при задержках больше  $4 \cdot 10^{-12}$ с усреднение по ним даст нулевое значение степени хиральности. В соответствии с этим длина активной среды не должна превышать  $1 \div 2$  мм. При этом детектирование хиральности путём наблюдения её гиротропного воздействия на пробную волну становится практически невозможным из-за ничтожности углов поворота (сотые доли угловой секунды) на таких расстояниях.

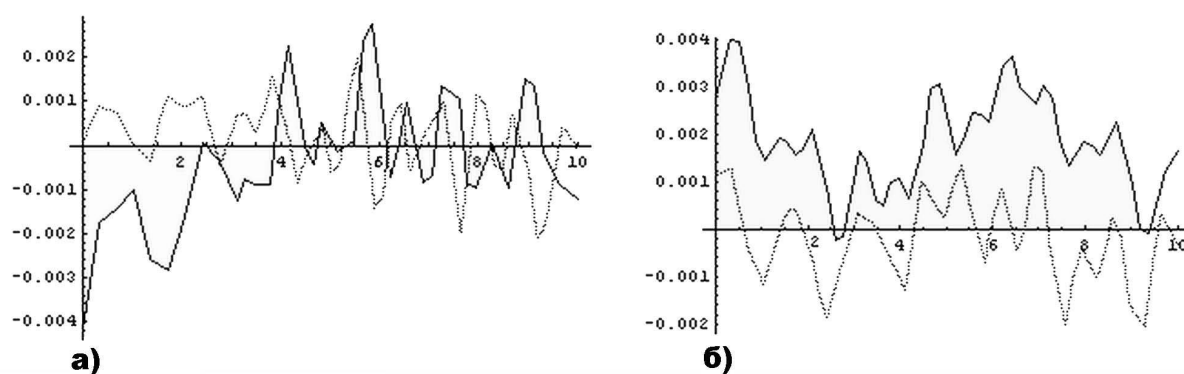


Рис. 11: Анализ схем 2 и 3. Амплитуды синусной (пунктир) и косинусной (сплошная линия) составляющих осцилляций хиральности (за нулевой момент времени принимается момент окончания последнего воздействующего импульса) как функции временной задержки (в единицах  $10^{-12}$ с) между импульсами 1-го и 2-го пучка а) — для схемы 2, б) — для схемы 3.

Значительность вклада “паразитных” уровней в схеме 2 связана с тем, что один и тот же уровень, будучи “паразитным” для импульсов одного пучка, является рабочим для импульсов другого. Поэтому предельные допустимые временные задержки между импульсами 1-го и 2-го пучка можно сделать существенно большими, если изменить уровень с которым взаимодействует 1-й импульс на такой, с которым импульсы 2-го пучка не взаимодействуют. При этом, однако, потребуется подключить к взаимодействию импульс на новой частоте, что должно увеличить сложность экспериментальной реализа-

ции. Ниже приведена построенная на основе этой идеи схема:

### Схема № 3

	первый пучок, распространяющийся вдоль оси $x$	второй пучок, распространяющийся вдоль оси $z$		
№ импульса в порядке следования	1	2	3	4
приблизительная частота [ $3 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$ ]	1275	3610	2213	1396
поляризация импульсов (в с-ме $\{x, y, z\}$ )	$\{0, n_{1y}, \sqrt{1 - n_{1y}^2}\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{1, 0, 0\}$
изменение $\nu$ -возбуждения при переходе (в скобках указаны “паразитные” переходы)	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_6$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_1$ ( $\nu_0 \leftrightarrow \nu_5$ )	$\nu_1 \leftrightarrow \nu_2$	$\nu_0 \leftrightarrow \nu_2$

После проведения расчётов на основе той же модели, что использовалась при анализе схемы 2, были получены следующие значения оптимальных параметров импульсов:

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

При использовании этой схемы достигаются такие же амплитудные значения степени хиральности, что и при использовании схемы 2. В данной схеме импульс первого пучка осуществляет двухфотонный переход между теми же состояниями, что и 1-й импульс в схеме 2, однако с возбуждением других промежуточных подуровней, с которыми импульсы 2-го пучка уже не взаимодействуют. Это приводит к тому, что знак степени хиральности, индуцируемой сразу после прохождения последнего импульса 2-го пучка перестаёт зависеть от временной задержки между пучками для достаточно широкого диапазона временных задержек между пучками, которые могут достигать  $3 \cdot 10^{-11} \text{с}$  (рис. 11б). Соответственно появляется возможность детектирования хиральности с помощью измерения угла поворота плоскости поляризации пробной волны, представляющей собой дополнительный 5-й импульс 2-го пучка, возбуждающий высшую колебательную моду (расчет проводился для импульса, резонансного возбуждению 2-й колебательной моды  $\nu_2$ ) с использованием активной среды длиной до нескольких сантиметров (см рис.

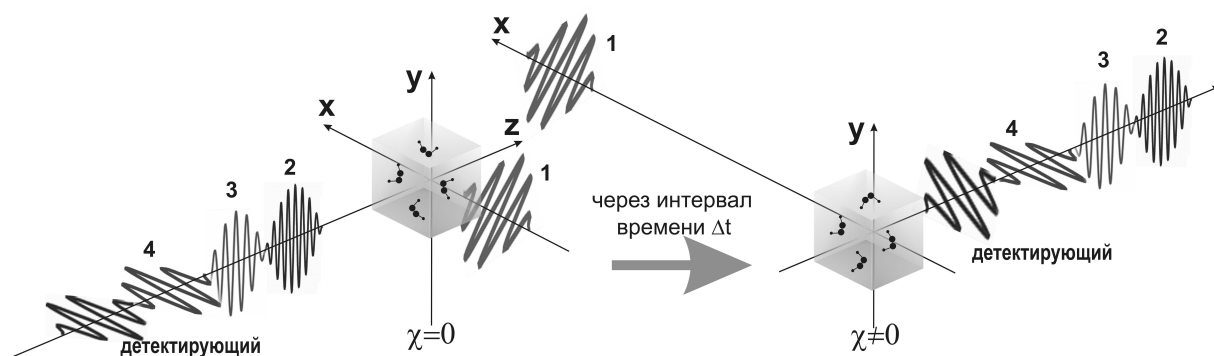


Рис. 12: Индуцирование и детектирование хиральности в макроскопическом объёме в схеме 3. В результате воздействия импульсов 1-4 хиральность среды становится отличной от нуля, что вызывает вращение плоскости поляризации пробного импульса. Импульс 1 распространяется в направлении оси  $x$ , импульсы 2,3,4 и пробный импульс распространяются в направлении оси  $z$ .

12). При концентрации молекул  $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , длине активной среды 10 см в приближении заданного поля оценка для угла поворота даёт величину  $\sim 2''$ . При этом необходимо особо отметить, что в расчётах было сделано очень грубое допущение об отсутствии дисперсии скоростей импульсов, что могло привести к значительно завышенной оценке. Ясно, что предложенный способ контроля хиральности должен встретить большие трудности в экспериментальной реализации.

Более перспективным с точки зрения возможности проведения эксперимента представляется другой подход к управлению хиральностью, упрощающий детектирование результатов лазерного воздействия. В схемах 2 и 3 предполагалось индуцировать хиральность таким образом, чтобы пробная волна в любой момент времени взаимодействовала с хиральностью определённого знака (чтобы её плоскость поляризации поворачивалась всё время в одну сторону). Теперь мы не будем к этому стремиться. В новом подходе нас будет интересовать значение хиральности не после прохождения импульсов 2-го пучка, а через определённый интервал времени (превышающий суммарное время взаимодействия импульсов обоих пучков с молекулой), отсчитываемый от момента прихода импульса первого пучка. При этом требуется, чтобы это значение как можно меньше зависело от момента прихода импульсов 2-го пучка. Данному условию удовлетворяет схема 4:

#### Схема № 4

	первый пучок, распространяющийся вдоль оси $z$		второй пучок, распространяющийся вдоль оси $x$
№ импульса в порядке следования	1	2	3
приблизительная частота [ $3 \cdot 10^{10} \text{с}^{-1}$ ]	3610	2213	1396
поляризация импульсов (в с-ме $\{x, y, z\}$ )	$\{1, 0, 0\}$	$\{0, 1, 0\}$	$\{0, 0, 1\}$
изменение $\nu$ -возбуждения при переходе	$\nu_0 \Leftrightarrow \nu_5, \nu_0 \Leftrightarrow \nu_1$	$\nu_1 \Leftrightarrow \nu_2$	$\nu_0 \Leftrightarrow \nu_2$

Для данной схемы выдвинутое требование выполняется для временных задержек более  $3 \cdot 10^{-11}$  с (см. рис.13).достаточным.

Идея подхода заключается в следующем: при выполнении указанного требования результатом воздействия импульсов будет возбуждение ДХ, осцилляции которой для молекул в точке  $\vec{r}$  описываются следующей формулой:

$$\chi = \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 t + (\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3)\vec{r} + \varphi_1) \quad (32)$$

Здесь  $\vec{k}_j$  — волновой вектор  $j$ -го импульса,  $1/\tilde{\nu}_0$ -время туннелирования между торсионными состояниями в основном колебательном состоянии,  $\varphi_1$ -нормировочная фаза (не зависит от  $\vec{r}$  и  $t$ ). Из (32) следует, что распределение степеней хиральности молекул по объёму в каждый момент времени имеет вид пространственной решётки. Вследствие взаимодействия со средой, в которой произошло индуцирование хиральности, хвоста 3-го импульса, поляризованного вдоль оси  $z$ , в молекулах возбуждается квадрупольный момент вдоль оси  $y$ , фаза которого определяется выражением

$$\begin{aligned} \varphi_Q &= \cos(\omega_3 t - \vec{k}_3 \vec{r} + \varphi_3) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 t + (\vec{k}_1 - \vec{k}_1 - \vec{k}_3)\vec{r} + \varphi_0) = \\ &= \cos(\omega_3 \mp 2\pi\tilde{\nu}_0)t \pm (\vec{k}_{1_1} - \vec{k}_3)\vec{r} + \varphi_2 + \dots, \end{aligned} \quad (33)$$

где  $\varphi_3$  и  $\varphi_2$  — нормировочные фазы. В связи с тем, что  $\omega_3$  более чем на 2 порядка превышает величину  $2\pi\tilde{\nu}_0$ , можно добиться синхронизма осцилляций квадрупольного момента для выполнения условий возникновения распространяющегося в направлении близком к направлению оси  $z$  и поляризованного вдоль оси  $y$  сигнального импульса на частоте  $\omega_{signal} = \omega_3 + 2\pi\tilde{\nu}_0$  (см. рис. 13) при помощи небольшой непараллельности (порядка 0.05 рад) распространения 1-го и 2-го импульсов, либо заменой 3-го импульса парой импульсов одинаковой частоты, волновые векторы которых направлены под

небольшим углом друг к другу. Последний метод более предпочтителен т. к. позволяет компенсировать без нарушения указанного выше требования большие расстройки, которые могут возникнуть из-за наличия дисперсии. В феноменологической теории появление сигнального импульса можно интерпретировать как индуцирование волны на разностной частоте  $\sim (\omega_1 - \omega_2)$  1-го и 2-го импульсов, обусловленное появлением восприимчивостей чётных порядков из-за нарушения симметрии среды по отношению к инверсии за счёт индуцирования хиральности, но, на мой взгляд, физически более адекватным является описание процесса как антистоксова рассеяния 3-го импульса на бегущей пространственной решётке хиральностей. По существу, данная схема является

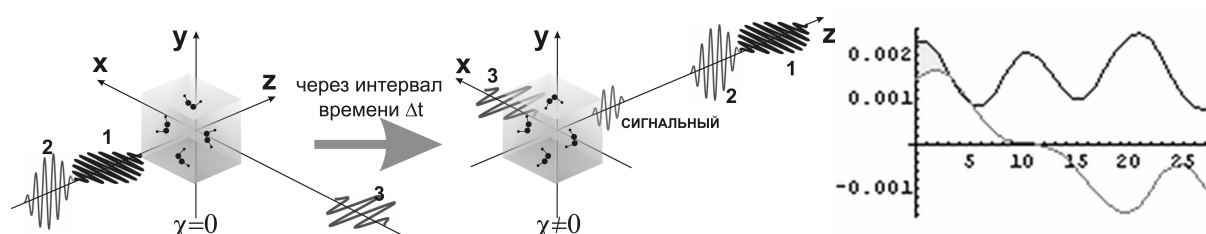


Рис. 13: Индуцирование и детектирование хиральности в макроскопическом объёме в схеме 4. В результате воздействия импульсов 1-3 хиральность среды становится отличной от нуля. Благодаря этому взаимодействие хвоста 3-го импульса со средой вызывает индуцирование сигнального импульса. Импульсы 1, 2 и сигнальный импульс распространяется в направлении оси  $z$ , импульс 3 распространяется в направлении оси  $x$ . На графике показаны амплитуды синусной (светлая линия) и косинусной (тёмная линия) составляющих осцилляций хиральности (за нулевой момент времени принимается момент прихода 1-го импульса) как функции временной задержки (в единицах  $10^{-12}$ с) между импульсами 1-го и 2-го пучка.

просто модификацией схемы 1, с указанием направлений распространения импульсов. Поэтому значения оптимальных для индуцирования хиральности параметров импульсов совпадают с рассчитанными для схемы 1, которые были приведены на стр. 28. Для большей уверенности в справедливости оценок произведём расчёт при меньших амплитудных значениях напряжённостей импульсов:

параметр	импульс		
	2	3	4
частота (отстройка от частоты колебательного перехода) [см <sup>-1</sup> ]	3613 (-1)	2202.3 (-12.5)	1410.6 (13.5)
длительность [10 <sup>-12</sup> с]	5.6	4.9	7.5
$\frac{A_i}{2}$ [10 <sup>8</sup> $\frac{B}{M}$ ]	1	10	1

Для таких параметрах имеем амплитудное значение осцилляций хиральности  $\chi_0 \simeq 0.005$ . При поперечных размерах области взаимодействия обоих импульсов со средой  $\sim 1$  мм, концентрации молекул  $n = 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует концентрации молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в насыщенных парах при н. у., на хвосте 3-го импульса происходит образование сигнального импульса с амплитудой напряжённости на выходе из области лазерного воздействия  $\sim 0.5 \frac{B}{M}$ , который может быть зарегистрирован. Кроме ортогональности распространения имеющих близкие частоты 3-го и сигнального импульсов, что облегчает обнаружение последнего, к достоинствам подхода можно отнести отсутствие необходимости фазового согласования между импульсами, поскольку фазовые соотношения между импульсами влияют лишь на фазу сигнальной волны (через фазу хиральной решётки), но не на её амплитуду.

## 6 Основные результаты работы

- Исследованы принципы возбуждения хиральности посредством индуцированных короткими импульсами дипольных переходов в рацемической смеси неориентированных простейших хиральных молекул с малым дублетным расщеплением хиральных подуровней, выявлены общие критерии, которым должны удовлетворять параметры возбуждающих импульсов.
- Проанализировано два способа описания динамики взаимодействия молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с лазерным полем. Разработана простейшая схема индуцирования хиральности в молекуле H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. С помощью предложенного упрощённого способа описания динамики для этой схемы получены аналитические формулы, характеризующие индуцирование хиральности для модельных начальных условий. Исследованы грани-

цы применимости упрощённого описания с выявлением роли вращений молекулы в процессе возбуждения хиральности.

- Предложены схемы индуцирования и детектирования хиральности в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нормальных условиях. Каждая из схем проанализирована, получены численные оценки для индуцируемой хиральности и для результатов детектирования.

## 7 Выводы

Наиболее общим результатом работы являются сформулированные в разделе 4 требования к возбуждающим хиральность импульсам и следствия из них. Эти результаты могут служить основой для разработки схем индуцирования хиральности не только для широкого класса молекул, обладающих ДХ, но и для молекул, обладающих стабильной хиральностью. В последнем случае результаты раздела 4 являются базовыми для построения схемы селективного перевода энантиомеров определённого типа в возбуждённое колебательное (или электронное) состояние. Такая схема может являться первым этапом в сценарии индуцирования хиральности. Следующим этапом может служить разрушение возбуждённого энантиомера в результате фотодиссоциации или других, в том числе и нелазерных (например, химического) способов воздействия, либо один из способов стереомутации. Разработка таких сценариев должна представлять большой интерес и требует специального изучения.

Использование общих принципов для построения схем индуцирования хиральности успешно продемонстрировано на примере молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Важно отметить что при построении схем вращательное движение молекул рассматривалось как один из основных факторов, определяющих индуцирование хиральности. Это привело к качественно новым результатам. Вращение молекул в цитированных статьях всегда рассматривалось как негативный для индуцирования хиральности дефазирующий фактор. Предложенные же мною схемы работают *именно благодаря наличию вращательной структуры колебательных уровней* (см. стр. 28), более того, именно благодаря наличию вращательной структуры удалось построить схемы, пригодные для индуцирования хирально-

сти в макроскопическом объёме, т. е. изначально равноправный учёт в гамильтониане взаимодействия с полем колебаний и вращений позволил с пользой включить последние в процесс индуцирования хиральности.

Схемы, аналогичные предложенным для молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , могут быть построены и для других простейших молекул с малым дублетным расщеплением хиральных подуровней. Практический интерес, прежде всего, представляют молекулы с относительно большим временем туннелирования между хиральными состояниями (т. е. высоким потенциальным барьером между  $|L\rangle$  и  $|D\rangle$  состояниями). Для индуцирования хиральности в этих молекулах наиболее целесообразным представляется использовать схемы, аналогичные схеме №3. Поскольку преобразование хиральности происходит в молекулах, находившихся перед приходом воздействующих импульсов на небольшом количестве вращательных подуровней с малым  $J$ , наиболее эффективным при индуцировании хиральности в макрообъёме представляется использование последовательностей реализаций схем типа схемы №3, разделённых промежутками времени, определяемыми временем теплового перераспределения молекул по вращательным подуровням за счёт столкновений. При этом каждая последующая реализация индуцирует хиральность в новой группе молекул. К сожалению, использовать такой подход для молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  нельзя т. к. из-за малой высоты потенциального барьера между  $|L\rangle$  и  $|D\rangle$  состояниями тепловые столкновения быстро разрушают хиральные состояния, а за одну реализацию достигается очень слабый эффект индуцирования хиральности, и зарегистрировать его с помощью детектирования гиротропного воздействия на пробный импульс представляется проблематичным (см. стр. 35). В соответствии с приведёнными на стр. 38 оценками для экспериментального обнаружения эффекта индуцирования хиральности в насыщенных парах  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нормальных условиях можно рекомендовать другие методы индуцирования и детектирования хиральности схемы №4.

## Список литературы

- [1] F. Hund, Z. Phys. **43**, 805 (1927).
- [2] S. S. Bychkov, B. A. Grishanin, V. N. Zadkov and H. Takahashi, "Laser coherent control



- of molecular chiral states via entanglement of the rotational and torsional degrees of freedom”, *J. Raman Spectros.* **33**, Issue 11-12, pp. 962–973 (2002).
- [3] A. Salam, W. J. Meath, “On the control of excited state relative populations of enantiomers using circularly polarized pulses of varying durations”, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 199 (1997).
- [4] Jiushu Shao, Peter Hänggi, “Control of molecular chirality”, *J. Chem. Phys.* **107**, 23 (1997).
- [5] L. González, K. Hoki, D. Kröner, A. S. Leal, J. Manz, Y. Ohtsuki, “Selective preparation of enantiomers by laser pulses: From optimal control to specific pump and dump transitions”, *J. Chem. Phys.* **113**, 11134 (2000).
- [6] A. S. Leal, D. Kröner, L. González, “Anisotropic effects on the control of molecular handedness of H<sub>2</sub>POSH by ultrashort laser pulses”, *Eur. Phys. J. D.* **14**, 185-190 (2001).
- [7] Moshe Shapiro, Einat Frishman, Paul Brumer, “Coherently controlled asymmetric synthesis with achiral light”, *Phys. Rev. Lett.* **84**: 8, 1669 (2001).
- [8] Paul Brumer, Einat Frishman, Moshe Shapiro, “Principles of electric-dipole -allowed optical control of molecular chirality”, *Phys. Rev. A.* **65**: 015401 (2001).
- [9] L. Gonzalez, D. Kroner, I. R. Sola, “Separation of enantiomers by ultraviolet laser pulses in H<sub>2</sub>POSH:  $\pi$ -pulses versus adiabatic transitions”, *J. Chem. Phys.* **115**, 2519 (2001).
- [10] K. Hoki, L. Gonzalez, and Y. Fujimura, “Control of molecular handedness using pump-dump laser pulses”, *J. Chem. Phys.* **116**, 8799 (2002).
- [11] Y. Ohta, K. Hoki, Y. Fujimura, “Theory of stimulated Raman adiabatic passage in a degenerated reaction system: Application to control molecular handedness”, *J. Chem. Phys.* , **116**, (27), 7509-7517, (2002).
- [12] E. Frishman, M. Shapiro, D. Gerbasi and P. Brumer, “Enantiomeric purification of nonpolarized racemic mixture using coherent light”, *J. Chem. Phys.* **119**, 14 (2003).

- [13] С. С. Бычков, Б. А. Гришанин, В. Н. Задков, “Лазерный синтез хиральных молекул в изотропных рацемических средах”, *ЖЭТФ*, **116**, 1(7), 31-40, (2001)
- [14] P. Kral, I. Thanopoulos, M. Shapiro, D. Cohen, “Two-Step Enantio-Selective Optical Switch” *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 033001, (2003).
- [15] I. Thanopoulos, P. Kral and M. Shapiro, “Theory of a two-step enantiomeric purification of racemic mixtures by optical means: The  $D_2S_2$  molecule”, *J. Chem. Phys.* **119**, 10 (2003).
- [16] Jacek Koput, Stuart Carter, Nicholas C. Handy, “Ab initio prediction of the vibrational-rotational energy levels of hydrogen peroxide and its isotopomers”, *J. Chem. Phys.* **115**, 18 (2001).
- [17] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Москва, Наука, 1989.