

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ КИРАЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Б. А. Гришанин, В. Н. Задков*

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

Поступила в редакцию 20 апреля 1999 г.

На примере молекулы перекиси водорода исследуется возможность использования методов нелинейной оптики для управления киральным состоянием молекул. Предлагается использование механизма рамановского возбуждения оптической активности за счет перехода между состояниями с различной киральной симметрией и экспериментальная схема регистрации соответствующего фотоиндуцированного оптического вращения в парах перекиси водорода.

PACS: 33.15.-e, 42.65.-k

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее интригующих загадок природы является киральная чистота биологического мира. Природа, например, с завидным постоянством выбирает левозакрученные спиралевидные молекулы ДНК и правозакрученные молекулы сахаров, хотя энергетически левые и правые конфигурации молекул равнозначны [1]. Задача изучения киральной чистоты биологического мира и в целом природы киральной симметрии молекул, конструирование киральных свойств и их экспериментальное исследование, а также попытки контролируемого управления киральностью являются в настоящее время одним из актуальнейших направлений современной физики [2–4]. В частности, активно обсуждались физические следствия существования универсального механизма нарушения киральной симметрии [5, 6] в результате нарушения зеркальной симметрии за счет слабого взаимодействия через нейтральные токи [7, 8]. Наряду со спонтанным нарушением киральной симметрии, практический интерес представляет исследование возможности направленного контролируемого изменения киральной симметрии, которое может быть индуцировано, например, световым полем. Если это возможно, то в оптике мы имеем в нашем распоряжении мощный арсенал экспериментальных методов как возбуждения, так и зондирования молекулярных систем [9], который может быть использован для постановки эксперимента по фотоиндуцированной киральности.

В данной работе исследуется возможность возбуждения кирально-асимметричных состояний молекулы перекиси водорода (H_2O_2) под действием лазерного импульса со специально подобранными параметрами. Молекула перекиси водорода (рис. 1а) является простейшей киральной молекулой, геометрия которой неинвариантна относительно преобразования инверсии системы координат $(x, y, z) \rightarrow (x, y, -z)$. После выпол-

*E-mail: grishan@comsim1.ilc.msu.ru

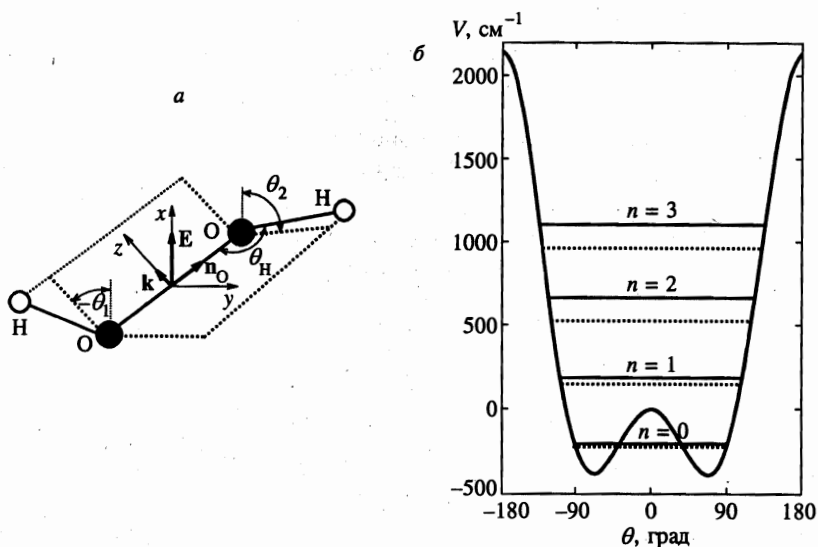


Рис. 1. *a* — Геометрия молекулы H_2O_2 в d -конфигурации. Волновой вектор \mathbf{k} лазерного поля \mathbf{E} направлен вдоль оси z , \mathbf{n}_O — вектор направления $\text{O}-\text{O}$ -связи, $\theta_{1,2}$ — торсионные углы относительно плоскости xOz , равновесное значение валентных углов $\theta_H \approx 100^\circ$, $a_O \approx 1.461 \text{ \AA}$, $a_H = 0.964 \text{ \AA}$ — длины связей $\text{O}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$, соответственно. *b* — Модельная функция торсионного потенциала V в зависимости от торсионного угла θ и положение нижних энергетических уровней для симметричного (точки) и антисимметричного (сплошная линия) состояний

нения данного преобразования исходное положение атомов молекулы не может быть восстановлено преобразованием поворота, поскольку торсионные углы $\pm\theta_{1,2}$ не эквивалентны. Выбор направления вектора \mathbf{n}_O от одного атома кислорода молекулы ко второму позволяет приписать торсионному углу $\angle\text{HOON}$ определенный знак после выбора между правой и левой системами координат. Равновесное значение торсионного угла в газовой фазе в соответствии с теоретическими расчетами и экспериментальными данными $\theta \simeq \pm 120^\circ$ [10–13], где положительный знак соответствует показанному на рис. 1*a* так называемому d -состоянию («правому»), а отрицательный — так называемому l -состоянию («левому»).

Рассмотрим качественно, к чему приводит взаимодействие киральной молекулы H_2O_2 с электромагнитным полем. Наличие зеркальной симметрии между точками минимума торсионного потенциала приводит к тому, что собственные состояния торсионного гамильтониана расщепляются в результате туннелирования через нижний барьер и описываются четными и нечетными волновыми функциями ψ_S, ψ_A (туннелирование через верхний барьер и связанное с ним дополнительное расщепление пренебрежимо малы [13]). Относительно большая величина расщепления $\Delta E_0 = 11.4 \text{ см}^{-1}$ соответствует отсутствию стационарных кирально-асимметричных состояний, которые до установления равновесия осциллируют с частотой туннелирования относительно стационарных состояний ψ_S, ψ_A . Соответственно, в случае молекулы H_2O_2 в принципе возможно только достижение осциллирующего эффекта оптического вращения в отличие от тяжелых молекул, для которых период подобных осцилляций может соответствовать сколь угодно большим временам и первоначально возникшее кирально-асимметричное состояние стабильно.

Гамильтонианы взаимодействия молекулы с электромагнитным полем

$$\hat{H}_I = - \sum \mathbf{d}_k \mathbf{E}(\mathbf{r}_k)$$

в дипольном (H_D) и квадрупольном (H_Q) приближениях имеют качественное различие, связанное с тем, что в дипольном приближении (при $\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) \rightarrow \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$) вклады протонов суммируются, а в квадрупольном (при $\mathbf{E}(\mathbf{r}_k) \rightarrow (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_0) \nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$) — вычитаются, вследствие чего H_D является четной функцией торсионного угла, а H_Q — нечетной. Для соответствующих недиагональных матричных элементов H_D^{12} , H_Q^{12} перехода $S \rightarrow A$ дипольного и квадрупольного гамильтонианов получаем

$$H_D^{12} = 0, \quad H_Q^{12} \neq 0. \quad (1)$$

Отсюда следует, что квадрупольное взаимодействие возбуждает прецессию между состояниями киральной молекулы, расщепленными под действием туннельного ($d \leftrightarrow l$)-перехода между правой и левой киральными конфигурациями, в то время как дипольное взаимодействие приводит только к модуляции энергии собственных состояний, которая в результате осциллирует с частотой возбуждающего поля. Наличие квадрупольного вклада дает принципиальную возможность реализовать селективное возбуждение d - или l -энантиомеров с использованием фундаментального эффекта квантовой оптики — когерентной прецессии двухуровневой системы под действием когерентного импульса электромагнитного поля.

В данной работе обсуждаются условия, при которых этот эффект фотоиндуцированной киральности (оптической активности) может быть экспериментально зарегистрирован. Обсуждение механизма возбуждения ведется вначале с использованием однофотонной модели, а затем предлагается более реалистичная схема двухфотонного возбуждения с использованием двух лазеров с ортогональными поляризациями. Как показывает приведенный ниже анализ, если в начальный момент времени молекула ориентирована вдоль оси z , то в принципе ее можно перевести с помощью лазерного импульса определенной длительности из начального S - или A -состояния с равноправно представленными d - и l -конфигурациями, не обладающего оптической активностью, в состояние с определенной конфигурацией и соответствующим знаком вращения плоскости поляризации падающего поля. Экспериментальное наблюдение описанного эффекта фотоиндуцированной киральности может быть выполнено в наиболее чистом виде в парах перекиси водорода, поскольку в жидкой фазе интерпретация результатов осложняется сильным межмолекулярным взаимодействием.

Оценим порядок величины эффекта в модели однофотонного возбуждения. Условие полной ориентации дипольного момента молекул вдоль оси z под действием статического поля напряженностью E имеет вид $Ee a_H \gg kT$, что при комнатной температуре соответствует $E \gg 10^6$ В/см. Если не требовать 100%-ой ориентации молекул, то для значительно более слабых полей можно использовать существенно меньшую степень ориентации $\kappa = Ee a_H / kT$, при которой, тем не менее, можно экспериментально определить наличие той или иной киральной конфигурации молекул, измеряя оптическую активность среды. В частотном диапазоне электронной восприимчивости она в самом грубом приближении может быть оценена в предположении, что κ описывает долю молекул, строго ориентированных в заданном направлении, в то время как остальная часть молекул не ориентирована вдоль поля. Тогда, домножая для получения оценки сверху на описанный малый множитель κ характерную величину удельного

вращения $[\alpha] \sim 10^2$ град·см³/г·дм для веществ с наиболее ярко выраженной оптической активностью, получаем для резонансно возбужденной оптической активности при $E \approx 10^3$ В/см оценку $\sim 10^{-1}$ град·см³/г·дм. Для паров при нормальном давлении и температуре и слоя толщиной 1 дм получаем угол вращения порядка 10^{-1} угловой секунды. Эта величина находится на пределе чувствительности методов линейной поляризационной спектроскопии. Таким образом, даже без учета других осложняющих факторов в схеме однофотонного возбуждения с предварительной ориентацией молекул постоянным электрическим полем наблюдение эффекта лазерно-индуцированного оптического вращения представляется затруднительным.

Другим существенным моментом является конечность времени жизни τ_r кирального состояния, обусловленного межмолекулярными столкновениями. Оно, по меньшей мере, должно быть больше времени распространения поля в активной области $\tau_c = L/c \geq 10^{-10}$ с⁻¹ и может быть оценено снизу соотношением $\tau_r = (\mathcal{N}v\sigma)^{-1}$, где \mathcal{N} — концентрация молекул, v — тепловая скорость и σ — сечение столкновений. При атмосферном давлении и комнатной температуре получаем $\tau_r \sim 10^{-9}$ с⁻¹ $> \tau_c$.

Предлагаемая в данной работе схема бигармонического возбуждения с использованием двух лазерных импульсов удовлетворяет этому ограничению и, кроме того, позволяет эффективно индуцировать заданное киральное состояние возбуждаемых молекул.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ КИРАЛЬНОСТИ МОЛЕКУЛ Н₂О₂

2.1. Редуцированная модель динамики свободной молекулы

Для приближенного описания динамики молекулы в поле лазерного излучения целесообразно упростить полный гамильтониан, используя то обстоятельство, что отношение масс протонов и атомов кислорода мало. Тогда динамика протонов может рассматриваться в адиабатическом приближении по координатам атомов кислорода, а учет динамики последних сводится в простейшем случае к усреднению по направлениям единичного вектора $\mathbf{n}_O = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)$, задающего ориентацию О—О связи. При этом усреднение по направлению оси z (рис. 1а) может быть выполнено при рассмотрении только динамики вращения протонов относительно связи О—О с учетом того, что потенциал связи протонов зависит только от торсионного угла $\theta = \theta_2 - \theta_1$.

С учетом этих соображений собственный гамильтониан в редуцированной модели, учитывающей вращения молекулы относительно связи О—О как целого и торсионные колебания, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_H + \hat{H}_\theta, \quad (2)$$

где

$$\hat{H}_H = -\frac{\hbar^2}{4m_H r_H^2} \frac{\partial^2}{\partial \bar{\theta}^2}, \quad (3)$$

$$\hat{H}_\theta = -\frac{\hbar^2}{m_H r_H^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + V(\theta), \quad (4)$$

где $\bar{\theta} = (\theta_1 + \theta_2)/2$, m_H — масса протона, $V(\theta)$ — торсионный потенциал. Колебаниями валентных углов $\angle \text{НОО}$ для простоты модели здесь пренебрегается.

Начальное состояние молекулы по среднему углу $\bar{\theta}$ включает, в дополнение к оговоренной выше неопределенности направления ρ_0 , также и неопределенность, связанную с вращением молекулы относительно этого направления, что соответствует третьей вращательной степени свободы молекулы, дополняющей два угла направления ρ_0 . При этом соответствующие частоты переходов между уровнями свободного вращения вокруг оси O—O

$$\omega_{n \rightarrow n+1} = 7.84 \cdot (n + 1/2) \text{ см}^{-1}$$

в силу (3), (4) в четыре раза меньше соответствующих им частот свободного внутреннего вращения, которое существенно определяется видом торсионного потенциала $U(\theta)$.

2.2. Фотовозбуждение вращательных степеней свободы молекулы

При воздействии поля

$$\mathbf{E}(t) = E_1 u_1(t) \cos(\omega_1 t + \varphi_1)$$

с огибающей $u_1(t)$ и частотой $\omega_1 \gg \omega_{n \rightarrow n+1}$ квантовая специфика соответствующего возбуждения несущественна и отклик описывается классическим уравнением

$$J \frac{d^2 \bar{\theta}}{dt^2} = \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}} \mathbf{E}(t) \mathbf{d},$$

где J — момент инерции молекулы. В нулевом порядке по отклонению в выражении для силы в правой части уравнения и в случае не слишком коротких импульсов длительностью $\tau_1 \gg 1/\omega_1$ отклик в форме изменения угла $\bar{\theta}$ на частоте ω_1 представляется в виде

$$\Delta \bar{\theta} \simeq - \frac{\partial}{\partial \bar{\theta}} \frac{\mathbf{E}_1(t) \mathbf{d}}{J \omega_1^2}. \quad (5)$$

Это изменение приводит к модуляции с частотой ω_1 квадрупольного гамильтониана, воздействующего на внутреннее вращение, и, таким образом, к эффекту частичной ориентации молекулы, проявляющейся в том, что квадрупольный гамильтониан теряет вращательную симметрию. В частности, для случая ориентации оси O—O молекулы вдоль оси z , т. е. $\vartheta = 0$, а поля \mathbf{E}_1 вдоль оси y , вращательная симметрия сводится к равномерному распределению по углу $\bar{\theta}$, зависимость от которого в квадрупольном моменте представлена функцией $\sin \bar{\theta}$. Ориентация при этом проявляется в том, что в выражении (5), которое принимает вид

$$\Delta \bar{\theta} \simeq \frac{E_1 d}{2J \omega_1^2} u_1(t) \cos \bar{\theta} \cos \frac{\theta}{2} \cos(\omega_1 t + \varphi_1), \quad (6)$$

зависимость $\cos \bar{\theta}$ от угла повторяет зависимость производной квадрупольного гамильтониана для поля $\mathbf{E}_2 \parallel x$, так что

$$\Delta \hat{H}_Q = (\partial \hat{H}_Q / \partial \bar{\theta}) \Delta \bar{\theta} \propto \cos^2 \bar{\theta}.$$

Оценка по порядку величины для частот видимого диапазона имеет вид

$$\Delta\bar{\theta} \sim 10^{-10} \sqrt{I_1}, \quad (7)$$

где I_1 — интенсивность поля E_1 в Вт/см², а угол выражен в радианах. Данная оценка достигает порядка единицы лишь для полей напряженностью больше внутриаомных.

Динамика торсионных колебаний, соответствующая гамильтониану \hat{H}_θ , имеет существенно квантовую природу вследствие относительно небольшой величины массы протона по сравнению с массами более тяжелых атомов. Это проявляется в туннелировании между состояниями d и l локальных минимумов потенциала (рис. 1б), что приводит к образованию расщепленных по энергии суперпозиционных собственных состояний ψ_S, ψ_A с равноправно представленными d - и l -конфигурациями, а также к нежесткости молекулярной конфигурации, обусловленной квантовой неопределенностью волновых функций по торсионному углу. Вид торсионного потенциала молекулы H_2O_2 и собственные энергии торсионного потенциала исследовались с использованием как расчетных методов *ab initio*, так и путем обработки результатов спектроскопических экспериментов. На рис. 1б представлена потенциальная функция и структура собственных уровней, заимствованная из [14]. Оценка неопределенности локальных состояний по торсионному углу с использованием выражения для флуктуаций координаты в основном состоянии гармонического осциллятора дает величину

$$\sigma_\theta \approx [\hbar / (m_H r_H^2 \omega_0)]^{1/2} \approx 20^\circ.$$

Гамильтониан взаимодействия с лазерным полем $\hat{\mathcal{H}}_I$ в дипольном приближении, учитывающий только смещение заряда протонов, имеет вид

$$\hat{H}_D = -E_L e a_H \operatorname{Re} e(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2), \quad (8)$$

где a_H — расстояние Н–О, $\mathbf{e}_{1,2}$ — соответствующие единичные векторы направлений протонных связей, \mathbf{e} — вектор поляризации лазерного поля и e — заряд протона. Квадрупольная составляющая гамильтониана взаимодействия зависит от выбора центра координат. Смещение центра приводит к появлению дополнительного слагаемого в дипольном члене, которое, однако, мало и может быть отброшено, так как оно описывает те же качественные особенности взаимодействия, что и основной дипольный вклад. Поэтому следует выбирать центр координат так, как это показано на рис. 1, чтобы получить наипростейший вид гамильтониана. Соответствующее выражение имеет вид

$$\hat{H}_Q = -E_L d_Q = -\frac{\mathbf{k} n_O a_O}{2} E_L e a_H \operatorname{Re} [ie(\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_1)], \quad (9)$$

где a_O — расстояние О–О. Данный выбор центра координат на линии О–О при распространении света вдоль этой линии (т.е. $\mathbf{k} \parallel \mathbf{n}_O$) приводит к тому, что зависимость квадрупольного гамильтониана H_Q от торсионного угла определяется только нечетной функцией $\sin(\theta/2)$.

Для расчета выражений (8), (9) следует представить вектор поляризации поля в виде $\mathbf{e} = (e_x, e_y, 0)$, где коэффициенты e_x, e_y являются в общем случае комплексными числами, и рассчитать соответствующие коэффициенты

$$C_{H_k} = (\mathbf{n}_x \mathbf{n}_{H_k}), \quad S_{H_k} = (\mathbf{n}_y \mathbf{n}_{H_k}),$$

где $\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y$ — единичные векторы вдоль осей x, y , а \mathbf{n}_{H_k} — единичные векторы вдоль связей О–Н_{*k*}, $k = 1, 2$. В этих обозначениях гамильтонианы (8), (9) принимают вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= -E_L e a_H \operatorname{Re} e^{-i\varphi_L} [e_x(C_{H_1} + C_{H_2}) + e_y(S_{H_1} + S_{H_2})], \\ \hat{H}_Q &= -\frac{k_L a_0}{2} E_L e a_H \operatorname{Re} i e^{-i\varphi_L} [e_x(C_{H_2} - C_{H_1}) + e_y(S_{H_1} - S_{H_2})], \end{aligned} \tag{10}$$

где k_L — модуль волнового вектора лазерного поля, φ_L — фаза лазерного поля, а роль операторных координат играют углы поворота $\theta_{1,2}$ водородных связей. Коэффициенты проектирования дипольных моментов протонов на направления x или y вектора поляризации лазерного поля e вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} C_{H_k} &= n_x O(\mathbf{n}_{OOH_1}^\perp, \delta_H) O(\mathbf{n}_O, \theta_k) O(\mathbf{n}_{\mathbf{n}_x \mathbf{n}_O}^\perp, \pi/2 - \angle \mathbf{n}_x \mathbf{n}_O) \mathbf{n}_x, \\ S_{H_k} &= n_y O(\mathbf{n}_{OOH_2}^\perp, \delta_H) O(\mathbf{n}_O, \theta_k) O(\mathbf{n}_{\mathbf{n}_x \mathbf{n}_O}^\perp, \pi/2 - \angle \mathbf{n}_x \mathbf{n}_O) \mathbf{n}_x \end{aligned}$$

как скалярное произведение векторов $\mathbf{n}_{x,y}$ и векторов, полученных а) вращением вектора \mathbf{n}_x сначала на угол $\pi/2 - \angle \mathbf{n}_x \mathbf{n}_O$ в плоскости $\mathbf{n}_x \mathbf{n}_O$ до получения перпендикуляра к оси \mathbf{n}_O , который используется как базисная ось для отсчета торсионных углов, б) вращением \mathbf{n}_x вокруг оси $O-O$ на торсионный угол θ_k и в) последующим вращением \mathbf{n}_x в плоскости OOH_k на угол $\delta_H = \theta_H - \pi/2$ до получения единичного вектора вдоль \mathbf{n}_{H_k} .

С учетом ненулевого значения δ_H аналитические выражения для приведенных коэффициентов получаются очень громоздкими, поэтому мы приведем их здесь только в приближении $\delta_H = 0$, т. е. для ортогональных направлений водородных связей к оси $O-O$ ¹⁾ Относительная погрешность при этом не превышает $\sim 10\%$ благодаря малости $\delta_H \approx 10^\circ$. Матрица трехмерных вращений на угол α вокруг оси \mathbf{n} имеет вид

$$\begin{aligned} O(\mathbf{n}, \alpha) &= \\ &= \begin{pmatrix} n_x^2 + n_y^2 \cos \alpha + n_z^2 \cos \alpha & n_x n_y - n_x n_y \cos \alpha - n_z \sin \alpha & n_x n_z - n_x n_z \cos \alpha + n_y \sin \alpha \\ n_x n_y - n_x n_y \cos \alpha + n_z \sin \alpha & n_y^2 + n_z^2 \cos \alpha + n_x^2 \cos \alpha & n_y n_z - n_y n_z \cos \alpha - n_x \sin \alpha \\ n_x n_z - n_x n_z \cos \alpha - n_y \sin \alpha & n_y n_z - n_y n_z \cos \alpha + n_x \sin \alpha & n_z^2 + n_x^2 \cos \alpha + n_y^2 \cos \alpha \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Учитывая это, окончательно коэффициенты можно представить в виде

$$\begin{aligned} C_{H_1} &= \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \cos \theta_1, \\ C_{H_2} &= \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \cos \theta_2, \\ S_{H_1} &= \left(16 \sqrt{\cos^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta} \right)^{-1} \times \\ &\times [-2 \sin(2\varphi - \theta_1) + \sin(2\varphi - 2\vartheta - \theta_1) - 8 \sin(\vartheta - \theta_1) + \sin(2\varphi + 2\vartheta - \theta_1) - \\ &- 2 \sin(2\varphi + \theta_1) + \sin(2\varphi - 2\vartheta + \theta_1) + 8 \sin(\vartheta + \theta_1) + \sin(2\varphi + 2\vartheta + \theta_1)], \\ S_{H_2} &= \left(16 \sqrt{\cos^2 \vartheta + \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta} \right)^{-1} \times \\ &\times [-2 \sin(2\varphi - \theta_2) + \sin(2\varphi - 2\vartheta - \theta_2) - 8 \sin(\vartheta - \theta_2) + \sin(2\varphi + 2\vartheta - \theta_2) - \\ &- 2 \sin(2\varphi + \theta_2) + \sin(2\varphi - 2\vartheta + \theta_2) + 8 \sin(\vartheta + \theta_2) + \sin(2\varphi + 2\vartheta + \theta_2)]. \end{aligned} \tag{11}$$

При этом для суммы коэффициентов, определяющих дипольный потенциал, получаем выражения

¹⁾ При необходимости численные расчеты могут быть выполнены по точным формулам.

$$\begin{aligned}
C_{H_1} + C_{H_2} &= C_+ \cos(\theta/2), \quad S_{H_1} + S_{H_2} = S_+ \cos(\theta/2), \\
C_+ &= 2\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \cos \bar{\theta}}, \\
S_+ &= 2 \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + 2 \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta} \right)^{-1} \times \\
&\times [-2 \sin(2\varphi - \bar{\theta}) - 2 \sin(2\varphi + \bar{\theta}) + \sin(2\varphi - \bar{\theta} - 2\vartheta) + \sin(2\varphi + \bar{\theta} - 2\vartheta) + \\
&+ 8 \sin(\bar{\theta} - \vartheta) + 8 \sin(\bar{\theta} + \vartheta) + \sin(2\varphi - \bar{\theta} + 2\vartheta) + \sin(2\varphi + \bar{\theta} + 2\vartheta)],
\end{aligned} \tag{12}$$

которые зависят от торсионного угла как четная функция $\cos(\theta/2)$. Здесь $\bar{\theta} = (\theta_1 + \theta_2)/2$ — средний угол поворота водородных связей. Для разностей коэффициентов, определяющих квадрупольный потенциал, получаем выражения, зависящие от торсионного угла как нечетная функция $\sin(\theta/2)$:

$$\begin{aligned}
C_{H_2} - C_{H_1} &= C_- \sin \frac{\theta}{2}, \quad S_{H_2} - S_{H_1} = S_- \sin \frac{\theta}{2}, \\
C_- &= -2\sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \sin \bar{\theta}}, \\
S_- &= \left(16\sqrt{\cos^2 \vartheta + 2 \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta} \right)^{-1} [(2 \cos(2\varphi - \bar{\theta}) - 2 \cos(2\varphi + \bar{\theta}) - \cos(2\varphi - \bar{\theta} - 2\vartheta) + \\
&+ \cos(2\varphi + \bar{\theta} - 2\vartheta) + 8 \cos(\bar{\theta} - \vartheta) + 8 \cos(\bar{\theta} + \vartheta) - \cos(2\varphi - \bar{\theta} + 2\vartheta) + \cos(2\varphi + \bar{\theta} + 2\vartheta)].
\end{aligned} \tag{13}$$

Для упрощенного анализа взаимодействия вращательного движения молекулы вокруг оси О-О и торсионных колебаний существенны численные параметры торсионного потенциала $U(\theta)$. Соответствующие величины частотного расщепления уровней, заимствованные из [14], $\Delta E_0 = 11.44 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_1 = 116.34 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_2 = 206.57 \text{ см}^{-1}$, для $n \geq 1$ превосходят характерные частоты свободного вращения молекулы как целого, благодаря чему имеется возможность исследовать непосредственно переходы между собственными состояниями торсионного гамильтониана \hat{H}_θ в терминах классической вращательной координаты $\bar{\theta}$.

3. ДИНАМИКА ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ДВУХУРОВНЕВОЙ МОДЕЛИ

В предположении, что частоты перехода между собственными состояниями торсионного гамильтониана \hat{H}_θ существенно превосходят частоты вращения протонных связей, можно реализовать резонансное лазерное возбуждение при пренебрежимо малой величине отклонения ориентационных углов молекулы ϑ , φ и малом значении отклонения вращательного угла $\bar{\theta}$. При этом возможно возбуждение симметричного/антисимметричного состояний ψ_S , ψ_A в их когерентную суперпозицию $C_A \psi_A + C_S \psi_S$. Для $S - A$ -переходов с достаточно большим значением энергии перехода ΔE_n , отличной от нуля благодаря туннелированию между d - и l -состояниями, ее значение может быть оценено как

$$\Delta E \propto \exp \left(-2\sqrt{m_H a_H^2 \Delta V \Delta \theta / \hbar} \right),$$

где ΔV , $\Delta \theta$ — характерные величины высоты и ширины потенциального барьера. При выборе частоты возбуждения, равной резонансной частоте перехода $\omega_0 = \Delta E_n / \hbar$, в гамильтонианах (10) существенны только резонансные матричные элементы и рассмотрение торсионной динамики молекулы возможно в двухуровневом приближении.

С учетом установленного вида гамильтонианов (10) имеем

$$\hat{H}_D \propto \cos \theta, \quad \hat{H}_Q \propto \sin \theta.$$

Приведем вид 2×2 -матрицы однофотонного гамильтониана взаимодействия \hat{H}_L для суммарного гамильтониана $\hat{H}_I = \hat{H}_D + \hat{H}_Q$ для случая линейной поляризации $e_x = 1$, $e_y = 0$ (при этом использование циркулярной поляризации в квадрупольном приближении не дает никаких преимуществ, в силу того что поляризация не входит в зависимость квадрупольного момента от координаты θ рассматриваемого перехода). С учетом представления гамильтониана взаимодействия через матрицы Паули рассматриваемого перехода получаем

$$\hat{H}_I \rightarrow V_{12} \hat{\sigma}^+ + V_{21} \hat{\sigma}^- = V_{12}(t) \hat{\sigma}_1(t) = V_{12}(0) \cos(\omega_L t + \bar{\varphi}_L) (\cos(\omega_L t \hat{\sigma}_1) + \sin(\omega_L t \hat{\sigma}_2)),$$

где $V_{12} = V_{21}$ в силу вещественности собственных функций ψ_k . После усреднения по осцилляциям поля и атомной поляризации составляющих на частотах $2\omega_L$ в приближении вращающихся волн (ПВВ) (см., например, [15]) получаем

$$\hat{H}_L = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} Q S_{AS} e^{-i\bar{\varphi}_L} \\ \frac{1}{2} Q S_{AS} e^{i\bar{\varphi}_L} & 0 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где, с учетом (10), (12), (13),

$$Q = k_L a_0 E_L e a_H \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \sin \bar{\theta}, \quad (15)$$

$\bar{\varphi}_L$ — начальная фаза лазерного поля, включающая также фазовую добавку, определяемую в соответствии с (10) поляризацией поля и ориентацией молекулы;

$$S_{AS} = \int_{-\pi}^{\pi} \psi_A(\theta) \sin \frac{\theta}{2} \psi_S(\theta) d\theta \quad (16)$$

— безразмерный матричный элемент, описывающий эффект туннелирования.

В результате гамильтониан (14) описывается матрицей

$$\hat{H}_\Omega = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar \delta}{2} & \frac{Q}{2} S_{AS} e^{-i\bar{\varphi}_L} \\ \frac{Q}{2} S_{AS} e^{i\bar{\varphi}_L} & \frac{\hbar \delta}{2} \end{pmatrix}, \quad (17)$$

где $\delta = \omega_L - \omega_{12}$ — расстройка лазерного поля. Этот оператор может быть выражен через матрицы Паули в виде

$$\hat{H}_\Omega = \frac{\hbar}{2} (\mathbf{\Omega} \hat{\sigma}), \quad \mathbf{\Omega} = (-\delta, Q S_{AS} \cos \bar{\varphi}_L, \sin \bar{\varphi}_L). \quad (18)$$

Соответствующий оператору (17) оператор временной эволюции

$$U(t) = T \exp \left[(-i/\hbar) \int \hat{H}_\Omega dt \right]$$

может быть рассчитан аналитически для случаев а) прямоугольного импульса $E_L = \text{const}$ или б) нулевой расстройки $\delta = 0$ по формулам

$$\text{а) } U(t) = \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \hat{I} - i \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \left[-\frac{\delta}{\Omega} \hat{\sigma}_3 + \frac{QS_{AS}}{\Omega} (\hat{\sigma}_1 \cos \tilde{\varphi}_L + \hat{\sigma}_2 \sin \tilde{\varphi}_L) \right], \quad (19a)$$

$$\text{б) } U(t) = \cos\left(\frac{\Phi}{2}\right) \hat{I} - i \sin\left(\frac{\Phi}{2}\right) (\hat{\sigma}_1 \cos \tilde{\varphi}_L + \hat{\sigma}_2 \sin \tilde{\varphi}_L), \quad (19б)$$

где $\Omega = \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$ — полная частота Раби, $\Omega_0 = QS_{AS}$ — частота Раби, $\Phi = \int \Omega(t) dt$ — угол лазерного импульса.

При $\delta = 0$ в соответствии с (19б) начальные некогерентные состояния, представляемые в виде

$$\hat{\rho}_0 = \hat{I}/2 + w \hat{\sigma}_3/2 \quad (-1 \leq w \leq 1),$$

преобразуются в состояния

$$\hat{\rho}_t = \frac{1}{2} \left[\hat{I} + w(\hat{\sigma}_3 \cos \Phi - \hat{\sigma}_1 \sin \Phi \sin(\omega_L t + \tilde{\varphi}_L) - \hat{\sigma}_2 \sin \Phi \cos(\omega_L t + \tilde{\varphi}_L)) \right], \quad (20)$$

где в дополнение к преобразованию (19) учитывается свободная прецессия на частоте лазерного поля, применяемая в стандартной форме теории взаимодействия [16] и ПВВ к операторам физических величин. Составляющие с $\hat{\sigma}_1$, $\hat{\sigma}_2$ описывают вклад когерентной суперпозиции состояний ψ_S, ψ_A . В частности, для нижнего начального состояния, соответствующего $w = 1$ при $\omega_L t + \tilde{\varphi}_L = \pi/2$, $\pi/2$ -импульс, для которого $\Phi = \pm\pi/2$, $\cos \Phi = \pm 1$ в (20) и $\Phi/2 = \pm\pi/4$, $\cos(\Phi/2) = \pm 1/\sqrt{2}$ в (19б), осуществляет перебор из начального состояния ψ_S в киральные состояния $\psi_{1,2} = (\psi_S \pm \psi_A)/\sqrt{2}$, которым соответствуют матрицы плотности $(\hat{I} \mp \hat{\sigma}_1)/2$. Таким образом, для фиксированных углов

$$\Theta = (\vartheta, \varphi, \tilde{\theta})$$

возможно выбором соответствующих параметров лазерного импульса перевести молекулу со 100%-ой вероятностью в d - или l -состояние. Однако в общем случае результирующее преобразование состояния должно быть усреднено по углам Θ .

Данное усреднение может быть выполнено с использованием стандартной супероператорной техники расчетов [17]. Для результата возбуждения (20) некогерентного начального состояния, выполняя усреднение только по значениям знака параметра Q , зависящего от угла $\tilde{\theta}$ ориентации водородных связей вдоль оси x , который в (20) входит в фактор $\sin \Phi$, получаем следующую структуру матрицы плотности:

$$\hat{\rho}_t = (\hat{I} - w \hat{\sigma}_3 \cos \Phi)/2.$$

Это означает, что в отсутствие преимущественной ориентации молекул по углу $\tilde{\theta}$ матрица плотности преобразуется некогерентным образом, т.е. диагональные матрицы плотности преобразуются в диагональные. В процессе этого преобразования симметрия состояния — S или A — не меняется, а квадрат модуля волновой функции сохраняет зеркальную симметрию относительно преобразования $\theta \rightarrow -\theta$. Таким образом, для нарушения зеркальной симметрии необходимо предварительно ориентировать молекулы.

3.1. Возбуждение предварительно ориентированных молекул

Если имеется неоднородность в распределении углов $\bar{\theta}$, обусловленная наличием направления преимущественной ориентации молекул, то возбуждение некогерентных состояний может содержать когерентную компоненту, с которой связано возбуждение киральных состояний, отличных от ψ_A, ψ_S . Скалярной характеристикой степени киральности является среднее значение

$$\chi = 2 \left(\langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \right) = -2 \left(\langle \psi_a | \hat{\rho} | \psi_a \rangle - \frac{1}{2} \right), \quad (21)$$

где

$$\psi_{i,a} = \frac{1}{2} [\psi_S \pm \psi_A]$$

описывают, соответственно, левое и правое киральные состояния, которым при $\hat{\rho} = |\psi_{i,a}\rangle \langle \psi_{i,a}|$ соответствуют значения степени киральности $\chi = \pm 1$. Для состояния $\hat{\rho}(t)$, возбужденного прямоугольным лазерным импульсом длительностью τ_p с фазой импульса $\Phi = \Omega\tau_p$, соответствующая зависимость степени киральности возбужденного состояния от расстройки δ и фаз $\Phi, \bar{\varphi}_L$ поддается аналитическому расчету.

Для нулевой расстройки аналитическая зависимость степени киральности от угла и фазы лазерного импульса имеет вид

$$\chi = -\sin \Phi \sin \bar{\varphi}_L.$$

Для ненулевой расстройки количественная зависимость показана на рис. 2а. Существенным моментом является зависимость эффекта от фазы лазерного поля.

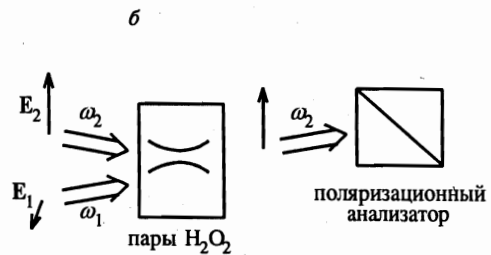
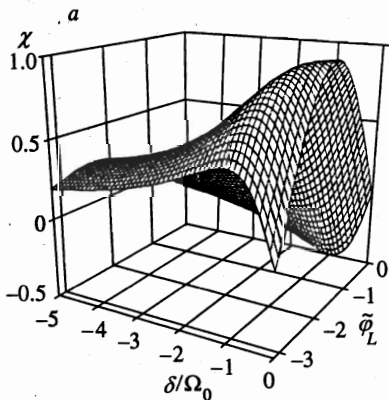


Рис. 2. а — Зависимость степени киральности χ возбужденного состояния от относительной расстройки δ/Ω_0 и фазы $\bar{\varphi}_L$ лазерного поля. б — Схема эксперимента с двухчастотным возбуждением. Излучение одного из лазеров используется также в качестве зондирующего излучения

4. СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО НАБЛЮДЕНИЮ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ КИРАЛЬНОСТИ В H_2O_2

С учетом проанализированной специфики молекулы перекиси водорода можно следующим образом конкретизировать возможный эксперимент по наблюдению фотовозбужденной оптической активности как индикатора нарушенной зеркальной симметрии.

В качестве рабочей системы двух уровней наиболее подходящей представляется $S - A$ -переход с $n = 1$, которому соответствует длина волны $\lambda \simeq 86$ мкм и частота $\omega_{12} = 116.34 \text{ см}^{-1}$, существенно превосходящая соответствующую частоту для $n = 0$ (11.44 см^{-1}). Для создания населенности на этом переходе проще всего использовать рамановское возбуждение двумя лазерами, отстроенными на частоту $S - S$ -перехода $n = 0 \rightarrow n = 1$. Поскольку при этом используются только дипольно-активные переходы, мы можем получить в активном объеме среды режим практически полного насыщения, так что на этой стадии нет существенных ограничений, и можно для оценки начальной населенности рассматриваемого перехода исходить из величины $n_S \sim 1$.

Ввиду осциллирующего характера степени киральности, возбуждаемой в рассматриваемой схеме, представляется целесообразным использовать для зондирования лазерное поле на частоте ω_1 , а для регистраций использовать другую частоту ω_2 , отличающуюся на частоту прецессии степени киральности $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{12}$, что может быть эффективно реализовано с помощью двух скрещенных поляризаторов. Регистрация ненулевой поляризации выходного поля, перпендикулярного зондирующему, соответствует регистрации эффекта вращения. При этом зондирующее поле может быть одновременно использовано для реализации эффекта, аналогичного описанной в разд. 1 ориентации электростатическим полем. Согласно (6) оно приводит к угловому смещению на этой частоте. Соответственно, квадрупольный гамильтониан, отвечающий возбуждению другим лазерным полем на частоте ω_2 и с направлением поляризации вдоль оси x , с учетом (15) получает добавку на резонансной частоте ω_{12} в виде изменения

$$\Delta Q = \frac{E_1 E_2 e^2 a_H^2}{8J\omega_1^2} k_L a_0 \sqrt{1 - \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi} \cos^2 \tilde{\theta} u_1(t) u_2(t). \quad (22)$$

При этом дополнительная зависимость от торсионного угла вида $\cos(\theta/2)$ должна быть включена в матричный элемент (16), что сводится к замене $\sin(\theta/2) \rightarrow (\sin \theta)/2$, причем этот матричный элемент также отличен от нуля, а дополнительная временная зависимость от времени вида $\cos(\omega_1 t + \varphi_1)$ сводится к замене лазерной частоты $\omega_L \rightarrow \omega_1 - \omega_2$ и фазы $\tilde{\varphi}_L \rightarrow \varphi_1 - \varphi_2$. Оценка (22) по порядку величины дает

$$\Delta Q \tau_p / \hbar \sim 10^{-4} \sqrt{I_1 I_2} \tau_p,$$

где длительность импульсов τ_p выражена в секундах, а интенсивности I_1, I_2 в Вт/см². Соответственно, для получения эффекта действия $\pi/2$ -импульса при длительностях импульсов ~ 1 нс среднее геометрическое интенсивностей используемых импульсов должно быть порядка $I_0 = 10^4 / \tau_p \sim 10^{13}$ Вт/см². Эта величина определяет лишь верхнюю оценку для мощностей используемых лазеров, и реально можно ограничиться существенно меньшими интенсивностями, соответствующими малым значениям величины $\Delta Q \tau_p / \hbar$.

Минимальная величина измеряемого угла вращения φ_{min} в сочетании с ожидаемой величиной углового вращения $\alpha = \Delta \varphi / \Delta L$ определяют длину L активной области. Для α

можно исходить из оценки $\alpha = k_L^2 a_0 (\varepsilon - 1)$, где $\varepsilon - 1 \sim 10^{-4}$ — характерная величина дисперсии в видимом диапазоне для паров H_2O_2 при атмосферном давлении, реализуемом путем соответствующего нагрева кюветы. Данная оценка основана на предположении, что для кирального состояния молекулы порядок удельного вращения по сравнению с эффектом линейной поляризации содержит малый параметр $k_L a_0 \sim 10^{-3}$. Соответствующая минимальная длина активной области имеет вид $L = \varphi_{\min} / \alpha$, что при φ_{\min} порядка одной угловой секунды составляет $L \sim 10^{-2}$ см. Существенно отметить, что это как раз порядок длины волны, соответствующей свободной прецессии рассматриваемого перехода. Тем самым эффекты распространения на частоте перехода относительно мало существенны. Соответствующей минимальной величине сечения перетяжки лазерных пучков в активной области $w_0^2 = \lambda_L L / \pi$ [18] отвечает величина импульсной мощности лазеров

$$W_L = I_0 w_0^2,$$

что для описанных значений параметров составляет величину порядка 10^7 Вт.

Геометрия двухчастотной схемы эксперимента представлена на рис. 2б. Для регистрации эффекта оптического вращения может быть использовано излучение на любой из двух частот $\omega_{1,2}$. В данной схеме эксперимента усреднение по ориентациям выражается только в неопределенности частоты Раби за счет зависимости $\cos^2 \tilde{\theta}$, не приводящей, в отличие от метода электростатической ориентации, к уменьшению отклика по порядку величины эффекта. Для того чтобы возбуждающее поле на частоте ω_2 не мешало регистрации эффекта на той же частоте, необходимо слегка скрестить пучки так, чтобы это существенно не сказывалось на распределении поля в активной области.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный анализ указывает на возможность управляемого возбуждения и регистрации оптическими методами состояний молекул с нарушенной зеркальной симметрией. Внедрение методов нелинейной оптики в исследование природы киральных состояний означало бы появление эффективного источника новой информации о динамических параметрах молекул, определяющих конформационные свойства киральных состояний.

Данная работа была инициирована профессором Н. И. Коротеевым, посвятившим последние годы своей короткой жизни изучению загадки киральной чистоты в природе. Одной из основных его идей здесь было применение методов нелинейной оптики к исследованию проблемы. Он надеялся, что на этом пути могут быть разработаны не только новые высокочувствительные методы нелинейно-оптической диагностики сред с киральной симметрией, но и возможно поняты механизмы контролируемого управления киральностью. Уйдя безвременно из жизни, он не завершил намеченного... Однако его идеи продолжают жить в трудах его последователей и учеников, и авторы посвящают данную работу светлой памяти Н. И. Коротеева.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 96-15-96460 «Школа С. А. Ахманова и Р. В. Хохлова по нелинейной оптике и лазерной физике». Авторы также признательны В. И. Тюлину за предоставление по-

следних данных относительно потенциала внутреннего вращения молекулы перекиси водорода и А. Ю. Чикишеву за обсуждение постановки возможного эксперимента.

Литература

1. В. А. Аветисов, В. И. Гольданский, УФН **166**, 874 (1996).
2. А. И. Китайгородский, *Введение в физику*, Наука, Москва (1973).
3. In *Origins of optical activity in nature*, ed. by D. C. Walker, Elsevier, Amsterdam (1979).
4. In *Generation and amplification of chirality in chemical systems*, ed. by W. Thiemann, Reidel, Dordrecht (1981).
5. Б. Я. Зельдович, Д. Б. Саакян, И. И. Собельман, Письма в ЖЭТФ **25**, 106 (1977).
6. R. A. Hegstrom, D. W. Rein, and P. G. C. Sandars, Chem. Phys. **73**, 2329 (1980).
7. S. Weinberg, Phys. Rev. Lett. **19**, 1264 (1967).
8. A. Salam, in *Proc. of the 8th Nobel Symposium* (1968), p. 367.
9. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва (1981).
10. Y. Amao and P. A. Goguère, Can. J. Chem. **40**, 765 (1962).
11. R. L. Redington, W. B. Olson, and P. C. Gross, J. Chem. Phys. **36**, 1311 (1962).
12. W. R. Busing and H. A. Levy, J. Chem. Phys. **42**, 3054 (1965).
13. В. И. Тюлин, П. А. Л. Бачи-Том, В. К. Матвеев, Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, химия **39**(2), 75 (1998).
14. П. А. Л. Бачи-Том, Дисс.... канд. хим. наук, МГУ, Москва (1998).
15. Л. Аллен, Дж. Эберли, *Оптический резонанс и двухуровневые атомы*, Мир, Москва (1973).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
17. Б. А. Гришанин, *Квантовая электродинамика для радиофизиков*, Изд-во МГУ, Москва (1981).
18. В. Демтрёдер, *Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента*, Наука, Москва (1985).