

На правах рукописи

ЖДАНОВ Дмитрий Владимирович

**ЛАЗЕРНЫЙ КОГЕРЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ ДИНАМИКИ  
ИЗОТРОПНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ**

Специальность 01.04.21 - лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2008

Работа выполнена на кафедре общей физики и волновых процессов физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

кандидат физико-математических наук, доцент

Задков Виктор Николаевич

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор физико-математических наук, профессор

Фёдоров Михаил Владимирович

кандидат физико-математических наук

Асеев Сергей Анатольевич

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

- Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С. А. Ахманова.
- С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.
- Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2008 г..

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 501.001.31 кандидат физико-математических наук

Ильинова Т. М.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность проблемы

Лазерное управление динамикой молекул является одним из интенсивно развивающихся направлений современной физики и уже зарекомендовало себя эффективным, универсальным и гибким инструментом в решении многочисленных задач в различных областях физики, химии и биологии. В самой общей формулировке, задачей лазерного управления является перевод молекулы из начального состояния  $A$  в некоторое заданное конечное состояние  $B$ , структура которого определяется характером конкретной задачи: это может быть заданное электронное, колебательное либо вращательное состояние, определённый канал диссоциации или ионизации, инициирование какой-либо химической реакции и т.п.

Наиболее универсальный способ управления основан на электродипольном воздействии электрической составляющей  $\vec{\mathcal{E}}$  лазерного поля на ансамбль молекул. Соответствующий гамильтониан взаимодействия  $\hat{H}_i = -\hat{d}\vec{\mathcal{E}}$  (здесь  $\hat{d}$  — оператор дипольного момента молекулы) является скалярным произведением векторных величин, одна из которых характеризует молекулу, а вторая поле. Поэтому результат воздействия в общем случае будет зависеть от поляризации лазерного излучения и от вращательного состояния молекул, а если вращения носят классический характер — от их ориентации.

Молекулы ансамбля в подавляющем большинстве встречающихся на практике случаев характеризуются случайным и изотропным ориентационным распределением. Кроме того, интенсивность воздействия на отдельную молекулу зависит от её пространственного расположения относительно оси лазерного пучка. Отсюда, естественно, напрашивается вопрос, всегда ли и при каких условиях возможен *одновременный* перевод *каждой* молекулы в ансамбле хаотически ориентированных молекул в заданное конечное состояние  $B$ . Общетеоретический анализ данного вопроса, был осуществлён в цикле работ Рабица. Оказалось, что для одновременного контроля необходимо лишь, чтобы 1) имела место заведомая управляемость молекул с некоторой заданной ориентацией; 2) молекулы с различной ориентацией испытывали различающееся лазерное воздействие; 3) среди переходов, вовлечённых в лазерно индуцированную динамику, существовали циклы нечётной длины. Достаточность выполнения данного небольшого набора достаточно “простых” и интуитивно очевидных условий, являясь мощным стимулом для дальнейших исследований, не должна однако создавать ложное впечатление

о простоте решения проблемы. В действительности, косвенный характер доказательства, проведённого с использованием множества модельных предположений, не даёт возможности получать рецепты решения конкретных задач. Поэтому разработка достаточно универсальных и эффективных методов такого управления до сих пор остаётся во многом нетривиальной и нерешённой задачей.

Какой же универсальный подход можно предложить для управления динамикой изотропных молекулярных ансамблей? Сама собой напрашивается мысль пойти по пути разделения проблемы на две относительно независимые подзадачи: сначала нарушить изначальную симметрию ансамбля, упорядочить ориентацию молекул, и только после этого осуществлять контроль внутримолекулярной динамики. При этом вся специфика управления изначально изотропным ансамблем сводится к отысканию эффективного способа упорядочения молекул.

Неудивительно, что в последнее десятилетие проблема лазерного упорядочения молекул вошла в число ключевых проблем лазерной физики и химии. Наиболее впечатляющий прогресс достигнут в развитии методов *выстраивания* молекул, под которым понимается такое упорядочение расположения одной (двумерный случай) или всех трёх (трёхмерный случай) осей привязанной к молекуле системы координат, при котором они становятся коллинеарными пространственно фиксированным. За последние десять лет в развитии методов выстраивания проделан путь от единичных экспериментов до детально разработанной технологии, обладающей широким спектром перспективных приложений, включающих генерацию коротких импульсов, исследование процессов ионизации и генерацию высоких гармоник, анализ структуры молекулярных орбиталей, включая их томографию, исследование столкновительных и релаксационных процессов, нанолитографию, разделение изотопов, управление динамикой химических реакций, когерентный контроль электронно-колебательной и вращательной динамики, создание квантовых логических устройств и др.

По механизму выстраивания всё многообразие существующих схем можно разделить на два типа. В схемах первого типа используется адиабатическое воздействие длинного лазерного импульса. При этом эффект выстраивания наблюдается в течение лазерного воздействия и полностью исчезает по его завершении. В схемах второго типа используется неадиабатическое взаимодействие с лазерным излучением, приводящее к выстраиванию молекул в определённые моменты времени *после* прохождения лазерного импульса (послеимпульсное выстраивание). Это даёт уникальную возможность рабо-

тать с упорядоченными молекулами при отсутствии постороннего возмущающего воздействия. Именно по этой причине неадиабатическому выстраиванию отдаётся предпочтение в подавляющем большинстве из вышеперечисленных приложений.

К сожалению, рассмотренные выше способы лазерного упорядочения молекул обладают досадной ахиллесовой пятой: с их помощью невозможно осуществить ориентацию молекул, т.е. такое выстраивание, при котором одна или несколько молекулярно фиксированных осей становятся параллельными (т.е. сонаправленными) пространственно фиксированным.

Были предприняты многочисленные попытки решить проблему лазерно индуцированной ориентации молекул. К настоящему моменту предложено несколько методов как адиабатической, так и неадиабатической ориентации. Первый способ основан на сочетании традиционного метода адиабатической ориентации полярных молекул в мощном электростатическом поле с лазерным выстраивающим воздействием. Теоретически и экспериментально показано, что такое сочетание существенно улучшает качество ориентации.

В последнее время теоретиками большое внимание было уделено разработке методов неадиабатической ориентации, основанных на сходной идее. В этом случае вместо электростатического воздействия предлагалось использовать короткие (с длительностью порядка периода световых колебаний), как правило, существенно асимметричные инфракрасные импульсы.

Следующий способ ориентации основан на одновременном  $m$ - и  $n$ -фотонном возбуждении переходов между молекулярными уровнями, причём  $m$  чётно, а  $n$  — нечётно. Данный механизм неявным образом оказывается задействованным при определении параметров лазерного воздействия методами оптимального контроля. Альтернативным вариантом является использование лазерного поля, являющегося когерентной суперпозицией нескольких квазимонохроматических гармоник простой формы (обычно первой и второй). Важным преимуществом данного способа является его применимость к неполярным молекулам. Однако экспериментально к настоящему времени была продемонстрирована лишь возможность его использования для ориентационно-зависимой выборочной ионизации молекул в ансамбле неориентированных молекул (такого рода эффекты часто называют *геометрической* ориентацией молекул, в отличие от “обыкновенной” ориентации, называемой также *динамической*).

В целом, лазерно индуцированная ориентация молекул в настоящее время пред-

ставляет собой проблему, далёкую от своего разрешения, во многом остающуюся на уровне теоретических исследований, и поэтому пока не нашла существенного практического применения в приложениях, где по сей день предпочтение отдаётся “традиционным” способам ориентации, таким как использование сильного электростатического поля и гексапольная фокусировка. Существенной проблемой, связанной с использованием всех рассмотренных методов, остаётся необходимость предварительного понижения вращательной температуры молекул до нескольких кельвин. Открытым вопросом также является и проблема динамической ориентации неполярных молекул. Кроме того, реализации многих из предложенных схем препятствуют значительные технические сложности генерации необходимого лазерного излучения.

Ярким примером задачи, которую до сих пор не удалось решить в рамках описанного двухэтапного подхода, является проблема лазерного абсолютного асимметричного синтеза (ААС), т.е. получения хирально чистых молекулярных соединений из рацемических реактивов. Данная проблема обусловлена тем, что множество важных и необходимых для жизни молекул существуют в двух формах (называемых правым (D) и левым (L) энантиомерами), таких, что каждая из этих форм может быть совмещена с зеркальным отображением противоположной формы, но не со своим собственным отображением. Иными словами, энантиомеры соотносятся между собой как левая и правая рука. Поэтому это свойство и называется молекулярной хиральностью (от греческого  $\chi\epsilon\rho$  — рука). Естественно, что “левые” и “правые” формы вещества имеют в основном одинаковые физические и химические свойства, кроме того случая, когда они имеют дело с явлениями, обладающими свойством хиральной асимметрии. Поэтому в неживой природе хиральные молекулы представлены в равных пропорциях, т.е. в виде *рацемической* смеси. В то же время, практически все биологические полимеры в живой природе являются гомохиральными, т.е. состоят из энантиомеров одного типа. Поэтому контроль хирального состава вещества и получение чистых энантиомеров представляют огромный интерес в науках о жизни и являются фундаментальной проблемой для приложений в химии, медицине, биологии и фармакологии.

С точки зрения лазерного когерентного контроля динамики изотропных молекулярных ансамблей проблема ААС занимает особое место и представляет фундаментальный интерес. Дело в том, что в данном случае проблема управления отягощается тем, что исходное состояние обладает как пространственной симметрией распределения молекул по вращательным координатам, так и внутримолекулярной “хиральной” симметрией. В

результате, разработка сценария ААС требует рассмотрения обеих симметрий с единых позиций и представляет собой нетривиальную комплексную задачу. Вместе с тем, эта задача принадлежит к тому же кругу задач, для которых справедливо доказательство возможности лазерного управления, приведенное в работах Рабица и др.

Начиная со второй половины 90-х годов в престижных научных журналах появилась серия работ различных научных групп, посвящённых данной проблеме. В теории исследовались возможности осуществления лазерного ААС при помощи четырёх способов воздействия лазерного излучения на молекулу: электрического квадрупольного, магнитохирального, совместного электро- и магнитодипольного, а также чисто электродипольного воздействия. Из всего арсенала разработанных сценариев, к настоящему времени экспериментально продемонстрирован лишь ААС достаточно больших органических молекул за счёт электрквадрупольного воздействия циркулярно поляризованного света и в результате воздействия лазерного излучения в присутствии мощного постоянного магнитного поля (магнитохиральный эффект). Но такие способы воздействия, равно как и использование магнитодипольного взаимодействия, заведомо малоэффективны применительно к небольшим хиральным молекулам, где доминирующим является электродипольное взаимодействие с излучением. Поэтому анализу возможности использования последнего и было посвящено большинство исследований. Однако все усилия теоретиков создать реалистичную с экспериментальной точки зрения схему ААС вплоть до настоящего момента оставались безрезультатными. Более того, количество публикаций по данной тематике в последние 2-3 года заметно снизилось, что достаточно красноречиво свидетельствует о кризисе идей.

Основным препятствием на пути реализации большинства из предложенных методов лазерного ААС является нерешённая проблема лазерно индуцированной ориентации молекул. В попытке обойти это препятствие, в поздних работах интерес исследователей сместился в сторону разработки методов ААС, не требующих предварительной ориентации молекул. К сожалению, их экспериментальная реализация также является проблематичной. Во-первых, для получения эффективной очистки требуется предварительное понижение температуры до нескольких кельвин. Во-вторых, затруднительным является детектирование результатов очистки, поскольку объектом исследований обычно выбирались молекулы, обладающие *динамической* хиральностью (т.е. когда энантиомеры молекул претерпевают внутреннюю конверсию из одной зеркальной формы в другую за короткое по отношению к промежутку наблюдения время). В-третьих, управ-

ление хиральностью становится невозможным при делокализации молекулы в области пространства с размерами, сравнимыми с длинами волн используемого лазерного излучения. Поэтому ААС реально может быть осуществлён лишь в экспериментах с единичными пространственно локализованными молекулами.

Таким образом, в области когерентного управления динамикой молекул остаются открытыми многие вопросы принципиального характера и ряд интригующих и актуальных задач ждут своего разрешения.

## **Цель работы**

Общей целью настоящей диссертационной работы является разработка альтернативных методов управления динамикой изначально изотропного молекулярного ансамбля, дающих возможность избежать необходимости ориентации молекул традиционными (и малоэффективными) методами. При этом конкретной целью работы является решение таких актуальных проблем современной физики и химии, как ориентация молекул при высоких (вплоть до комнатных) температурах и лазерно индуцированный абсолютный асимметричный синтез.

## **Научная новизна работы**

1. Разработан оригинальный подход, который был назван лазерной селекцией молекул по их ориентации, являющийся альтернативой лазерной ориентации молекул для широкого круга задач, в которых динамика зависит от характера возбуждения молекулы. В рамках данного подхода предложены две новые схемы организации управления динамикой молекул.
2. Впервые был предложен метод лазерно индуцированной ориентации молекул, работоспособный при комнатных температурах. Показана возможность его использования для генерации коротких импульсов терагерцового диапазона частот. Предложен новый способ получения данных о вращательных свойствах молекулы в основном и возбуждённом электронных состояниях путём анализа спектров таких импульсов.
3. В результате рассмотрения проблемы лазерного абсолютного асимметричного син-



теза (ААС) с единых симметричных позиций получен набор универсальных условий управляемости хиральными состояниями молекул с помощью лазерного электродипольного воздействия. При этом впервые сформулированы условия осуществимости лазерного ААС в макроскопическом объёме реагентов.

4. Предложены и исследованы две новых схемы лазерного ААС в изотропной рацемической смеси. Впервые продемонстрирована возможность осуществления ААС при комнатных температурах в макроскопическом объёме реагентов.

### **Практическая ценность работы**

1. Предложенные схемы ориентации и лазерной селекции молекул по их ориентации существенно расширяют возможности по управлению динамикой молекул при высоких температурах. Поэтому они могут представлять интерес для широкого спектра приложений, включающих разнообразные спектроскопические и стереохимические задачи по анализу молекулярной структуры, исследованию и контролю внутримолекулярной динамики, динамики химических реакций, процессов ионизации и диссоциации; ряд приложений в лазерной физике, таких как генерация высоких гармоник и терагерцового излучения, и множество других задач — от нанолитографии до реализации квантовых логических устройств.
2. Полученный набор условий управляемости хиральным состоянием молекул является универсальным инструментом для разработки сценариев лазерного абсолютного асимметричного синтеза практически любых хиральных молекул.
3. Предложенный метод селективного фоторазрушения энантиомеров при комнатных температурах в макроскопическом объёме реагентов может служить основой для создания эффективного и технологичного метода лазерного абсолютного асимметричного синтеза.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. С помощью методов лазерной селекции молекул по их ориентации возможно управление динамикой молекул с определённой ориентацией в ансамбле хаотически ориентированных молекул при высоких температурах (вплоть до комнатных).

2. Анализ свойств симметрии молекул и конфигурации воздействующих на них лазерных полей позволяет произвести выбор схемы возбуждения и задействованных в ней рабочих уровней, а также направлений распространения и поляризации компонент лазерного поля при разработке схем лазерного абсолютного асимметричного синтеза.
3. При помощи совместного воздействия мощного многокомпонентного фемтосекундного и пикосекундного лазерных импульсов возможно осуществление селективного фоторазрушения энантиомеров в изотропной рацемической смеси в макроскопическом объёме реагентов при комнатных температурах.
4. Селекция молекул по их ориентации при помощи многокомпонентного фемтосекундного лазерного импульса, компоненты которого фазово согласованы, предоставляет возможность осуществлять послеимпульсную ориентацию молекул при комнатных температурах. В случае полярных молекул такая ориентация может приводить к возникновению импульсного излучения терагерцового диапазона. Из анализа спектра таких импульсов можно извлечь информацию о вращательных параметрах молекулы в основном и возбуждённом электронном состоянии.

## **Апробация результатов работы**

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе семь статей в сборниках и журналах (четыре из которых входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК), а также девять тезисов докладов на конференциях (см. Публикации автора).

Основные результаты работы были доложены на следующих российских и международных конференциях и семинарах: “IV International Symposium on Modern Problems of Laser Physics” (Новосибирск, 22-27 августа, 2004 г.); “European Workshop on optical parametric processes and periodical structures” (Vilnius, Lithuania, September 26-29, 2004); “2nd Photonics and Laser Symposium” (23-25 February 2005, Kajaani, Finland); “International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT 2005)” (Санкт-Петербург, 11-15 мая 2005 г.); семинаре Института химической физики РАН (Москва, 13 июня 2006 г.); “Russian-French Workshop for Young Scientists. Laser Physics: Application to Atomic Physics and Material Sciences (RFWYS-06)” (Les Houches, France, October 3-6, 2006); общероссийском семинаре “Квантовая оптика и квантовые вычис-

ления” (Москва, 29 ноября 2006 г.); “Coherent Control of the Fundamental Processes in Optics and X-ray Optics (CCFP-06)”, (Нижний Новгород, 30 июня – 4 июля 2006 г.); “International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO/LAT 2007)” (Минск, 28 мая – 1 июня 2007 г.); “International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2007 (LALS’07)” (Москва, 11-14 июня 2007 г.); “16th International Laser Physics Workshop (LPHYS’07)” (Leon, Mexico, August 20-24, 2007), а также на семинарах кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета и МЛЦ МГУ им. М.В. Ломоносова.

### **Личный вклад автора**

Вклад автора во все ключевые результаты диссертационной работы, составляющие её научную новизну, является определяющим как на этапе постановки задач, так и при разработке теоретических моделей, проведении теоретического анализа и интерпретации полученных данных.

### **Объём и структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из Введения, двух глав, Заключения и списка литературы. Объём диссертации составляет 134 страницы, в том числе 22 рисунка. Список использованных источников, исключая 16 авторских публикаций, состоит из 140 наименований.

### **Краткое содержание диссертационной работы**

**Во Введении** обоснована актуальность темы работы, излагается современное состояние проблемы, сформулированы цели и задачи работы, аргументированы её научная новизна и практическая ценность, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Кроме того, во вводную часть вынесено краткое описание некоторых общих обозначений, используемых в работе.

**В первой главе** вводится понятие лазерной селекции молекул по их ориентации (ЛСО) как нового подхода к управлению динамикой изотропных молекулярных ансам-

блей. Рассматриваются две возможные схемы, позволяющие осуществлять ЛСО в различных режимах. Приводятся результаты численного моделирования динамики молекул, позволяющие оценить эффективность каждой из схем. На основе результатов моделирования также обсуждается возможность использования ЛСО для решения таких задач, как ориентация молекул, генерация импульсного терагерцового излучения, определение вращательных параметров различных вибронных состояний молекул.

**В разделе I.1** изложена качественная формулировка идеи нового подхода к контролю ориентации молекул в задачах лазерного управления динамикой молекул. Этот подход позволяет осуществлять выборочные манипуляции (в т.ч. при комнатных температурах) над молекулами с требуемой ориентацией в ансамблях хаотически ориентированных молекул. В основе подхода лежит тот факт, что в достаточно большом ансамбле хаотически ориентированных молекул в каждый момент времени заведомо присутствует некоторое количество молекул, ориентация которых удовлетворяет заданным критериям. Идея *лазерной селекции по ориентации (ЛСО)* состоит в осуществлении выборочного возбуждения этой части молекул в такое электронно-колебательное состояние, которое могло бы в дальнейшем служить своеобразной меткой, позволяющей в рамках конкретной решаемой задачи отличать данные молекулы от всех остальных. Фактически, в результате ЛСО исходный изотропный молекулярный ансамбль разделяется на два подансамбля — помеченных (возбуждённых) и всех остальных (невозбуждённых) молекул, причём молекулы первого подансамбля являются нужным образом ориентированными.

В этом же разделе обсуждаются общие ограничения на область применимости ЛСО и формулируются следующие три условия использования метода: 1) наличие возможности выбора метки, т.е. существенная зависимость динамики управляемого процесса от начального внутреннего (электронно-колебательного) состояния молекул; 2) длительность процесса должна быть существенно меньше характерного периода свободного вращения молекул; 3) одновременно воздействию может подвергаться лишь небольшая доля от общего числа молекул в ансамбле.

В заключение, вводится понятие о двух возможных режимах ЛСО - *импульсном* и *квазинепрерывном*. Первый режим предполагает, что ЛСО представляет собой одномоментный акт нанесения меток на подходящим образом ориентированные молекулы, после которого их дальнейшая судьба с точки зрения контроля ориентации нас нас уже не интересует. Данный режим может использоваться в задачах, в которых характер-

ное время задержки между моментами получения упорядоченного подансамбля и собственно осуществления управления существенно меньше, чем время разрушения упорядоченного состояния в результате теплового вращения (при комнатных температурах для небольших молекул оно обычно составляет от нескольких сотен фемтосекунд до нескольких пикосекунд).

В случае бóльших времён задержки необходимо использовать квазинепрерывный режим ЛСО. Этот режим осуществляется с помощью непрерывно воздействующего на молекулы внешнего поля, динамически формирующего состав подансамбля отселектированных молекул. Другими словами, в тот момент, когда ориентация какой-либо молекулы начинает удовлетворять заданному критерию, она селектируется, получая метку, а при потере требуемой ориентации метка должна сниматься.

**В разделе 1.2** предлагается метод реализации ЛСО в квазинепрерывном режиме, основанный на одновременном воздействии электростатического и резонансных лазерных полей на ансамбль молекул.

Изложение начинается с уточнения постановки задачи, в частности, введения количественной меры ориентации как среднего значения величины  $\langle \cos \theta \rangle$ , где  $\theta$  — угол между молекулярно и пространственно фиксированными осями.

После этого приводится общее описание механизма работы метода. Его сущность выглядит следующим образом: лазерное воздействие (интенсивностью  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) служит для адиабатического перемещения населённостей между электронно-колебательными уровнями молекулы при изменении её ориентации, обеспечивающего селекцию молекул, выстроенных коллинеарно некоторой выделенной пространственной оси. Электростатическое поле (амплитудой  $\sim 10^4$  В/см) регулирует этот процесс путём создания асимметрии в условиях селекции молекул, ориентированных параллельно и антипараллельно направлению выделенной пространственной оси, тем самым обеспечивая селекцию по ориентации.

Затем конкретизируются требования к молекулярным параметрам и определяется класс молекул, для которого предложенный метод является эффективным. Показано, что молекулы должны содержать атом водорода (или металла с малой атомной массой), связанный ковалентной сильнополярной связью с остальной частью молекулы через атом с большой электроотрицательностью таким образом, чтобы имелась возможность относительно лёгкого возбуждения внутреннего вращения атома водорода относительно остальной части молекулы. Примером может служить молекула  $\text{H}_2\text{POSH}$ , в которой

указанным условиям соответствует связь S—H.

Оставшаяся часть раздела посвящена анализу и обсуждению результатов численного моделирования процесса ЛСО в случае молекулярных параметров, типичных для вышеописанного класса молекул. Прежде всего, даётся описание численного метода и модельных предположений, использовавшихся в расчётах. Затем на основе результатов расчётов подробно анализируется динамика отдельно взятой молекулы в зависимости от её начальной ориентации и частот теплового вращения. Также обсуждается зависимость динамики селекции от скорости релаксационных процессов и степени адиабатичности лазерного воздействия. Приводятся результаты моделирования ЛСО в ансамбле молекул для различных начальных вращательных температур и моментов инерции молекул, показывающие, что метод позволяет получить высокую степени упорядоченности  $\langle \cos \theta \rangle = 0,1 \div 0,3$  в отселектированных молекулах (составляющих  $\sim 10\%$  от общего числа) при больших вращательных температурах вплоть до 300 К даже в случае достаточно лёгких молекул с массой  $\sim 100$  а.е.м. и характерными размерами  $\sim 5$  Å при достаточно легко реализуемых с экспериментальной точки зрения условиях без использования специальных процедур оптимизации лазерного воздействия вроде модуляции амплитуды или фазового согласования разночастотных компонент. В то же время, выявляется невозможность достижения степени упорядоченности с  $\langle \cos \theta \rangle > 0,3$ .

**В разделе I.3** предложен ещё один способ достижения ЛСО, на этот раз — в импульсном режиме. Вновь, сначала даётся качественное представление об основной идее предлагаемого подхода. Для конкретности, предполагается, что задачей является осуществление селекции молекул с требуемой ориентацией путём их перевода из основного состояния  $|0\rangle$  в возбуждённое электронное состояние  $|1\rangle$ . Управляющим воздействием выступает лазерный фемтосекундный импульс, состоящий из нескольких фазово согласованных гармоник. Разночастотные составляющие импульса можно разделить на две группы. На фазово согласованные компоненты первой группы возлагается задача лазерно индуцированной адиабатической трансформации возбуждённого электронного состояния  $|1\rangle$  в одетое состояние  $|\tilde{1}\rangle$  (и обратно), структура и эффективная энергия которого являются зависящими от ориентации молекул. Обязанностью компонент второй группы, взаимодействующих с молекулами неадиабатически, является собственно селекция молекул путём возбуждения резонансного перехода  $|0\rangle \rightarrow |\tilde{1}\rangle$ . Ключевым моментом является то, что на зависимость хода процесса возбуждения от ориентации молекул влияют не только поляризационные характеристики полевых компонент второй груп-

пы, но также и зависимость свойств конечного состояния  $|\tilde{1}\rangle(\theta)$  от ориентации молекул. Таким образом, управляя параметрами полевых компонент первой группы, мы имеем возможность манипулировать зависимостью от ориентации эффективности возбуждения молекул компонентами второй группы.

Затем под данную качественную схему подводится математическая база. При использовании ряда приближений получены аналитические соотношения, позволяющие подобрать схему возбуждения применительно к конкретным молекулам и сделать грубую оценку параметров управляющего лазерного излучения.

Раздел завершается детальным анализом эффективности и возможных приложений метода на примере молекулы ВФ. Показано, что при воздействии короткого многокомпонентного лазерного импульса с частотами составляющих, лежащими в оптическом и ИК диапазоне, длительностью  $\sim 70$  фс и интенсивностью  $\sim 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> на ансамбль молекул ВФ при комнатных температурах в подансамбле возбуждённых молекул может возникать высокая степень ориентации ( $\langle \cos \theta \rangle \sim 0,7$ ). Более того, обнаружено, что при этом происходит также и ориентация молекул ансамбля в целом, причём средняя по ансамблю величина  $\cos \theta$  (при комнатных температурах!) достигает беспрецедентной величины 0,07 (рис. 1).

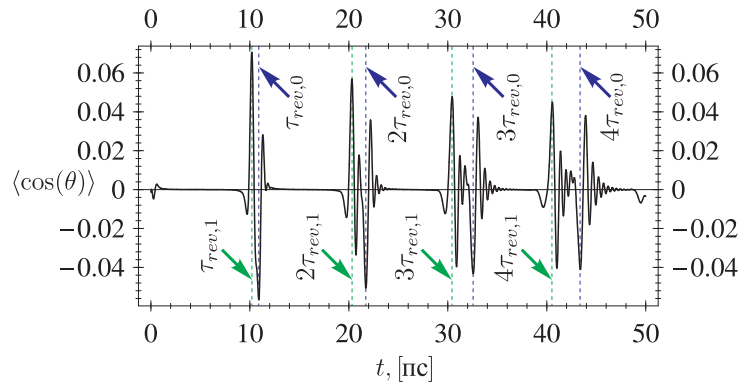


Рис. 1: Степень ориентации молекул  $\langle \cos \theta \rangle$  как функция времени.

В результате дальнейшего анализа выявлено, что наличие у молекул ВФ ненулевого дипольного момента приводит к возникновению импульсного терагерцового излучения в процессе их ориентации. Получены количественные оценки характеристик данного излучения и эффективности его генерации. Показано, что управление спектральным составом излучения в достаточно широких пределах можно осуществлять путём простого изменения температуры молекул. В то же время, показано, что коэффициент преобра-

зования лазерной энергии в энергию терагерцового импульса не может быть выше 0,3%.

В завершение анализа продемонстрировано, что спектральный состав терагерцового излучения несёт в себе информацию о вращательных параметрах различных вибронных состояний. Предложен соответствующий алгоритм расчётов этих параметров по спектроскопическим данным.

**Во второй главе** нами получен ряд теоретических результатов, которые, как мы надеемся, помогут решить наиболее острые проблемы, стоящие на пути экспериментальной реализации асимметричного синтеза в изотропной рацемической смеси с помощью лазерного электродипольного воздействия на молекулы.

Глава начинается с краткого вступления, в котором аргументируется, почему понимание симметричных аспектов взаимодействия лазерного излучения с хиральными молекулами является ключевым для осознания механизма ААС.

**В разделе II.1** проводится предельно общий и абстрактный симметричный анализ условий управляемости хиральным состоянием молекул в изотропной рацемической смеси, свободный от каких-либо исходных предположений о схеме организации и структуре лазерного воздействия. Для произвольной молекулы доказано, что ААС возможен лишь при воздействии многокомпонентного лазерного поля с некопланарной поляризационной конфигурацией, которое должно когерентно связывать состояния хиральных дублетов (т.е. состояния, характеризующиеся различной симметрией по отношению к операции пространственной инверсии, но одинаковыми всеми остальными квантовыми числами) цепочками из нечётного числа электродипольных переходов.

Отдельно рассмотрены случаи жёстких и неподвижных молекул. Для этих случаев получены дополнительные критерии выбора поляризационной конфигурации лазерного поля, выявлена необходимость хиральной структуры конфигурации матричных элементов дипольных переходов в цепочках, получен ряд соотношений между молекулярными и полевыми параметрами, выполнение которых является необходимым для ААС.

В заключение, исследована проблема осуществления ААС в макрообъёме с характерными размерами, существенно превышающими длины волн управляющего лазерного излучения. Получены дополнительные условия на направления волновых векторов компонент лазерного поля, при выполнении которых становится возможным лазерный ААС в случае пространственно нелокализованных молекул.

Основные результаты анализа сформулированы в виде набора из шести условий выбора схемы возбуждения и параметров лазерного воздействия, который является эф-



фективным инструментом для анализа и разработки конкретных сценариев ААС, в том числе, сценариев синтеза в макроскопическом активном объёме с размерами, превышающими характерные длины волн лазерного излучения. Общность проведённого анализа позволяет применять основные его результаты практически к любым, в том числе и нежёстким хиральным молекулам при разнообразных режимах лазерного воздействия.

Полезность и потенциал этих общих результатов могут быть выявлены только в процессе разработки сценариев ААС энантиомеров конкретных молекул. Поэтому в следующих двух разделах данной главы рассматриваются две модельные задачи: о лазерном управлении хиральностью молекул перекиси водорода и об ААС молекул SiHNaClF.

**В разделе II.2** решается простейшая модельная задача о лазерном управлении динамической хиральностью одиночных холодных молекул перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с использованием новой схемы лазерного энергетического разделения энантиомеров. На данном примере мы не только иллюстрируем использование результатов раздела II.1, но и дополняем его материал более подробным рассмотрением случая динамической хиральности.

Изложение начинается с формулировки универсального алгоритма построения схем селективного возбуждения энантиомеров заданной конфигурации, в которых в качестве управляющего воздействия выступает последовательность коротких разночастотных резонансных  $\pi$ - и  $\pi/2$ -импульсов. Алгоритм состоит из шести шагов, на которых последовательно определяются рабочие уровни и схема возбуждения, последовательность воздействия импульсов, их поляризации и амплитуды. Обсуждается область применимости алгоритма. Обосновывается его работоспособность лишь при низких температурах.

Следующий подраздел посвящён обзорному рассмотрению объекта исследования — молекулы перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Приводятся сведения о геометрии, хиральных свойствах, параметрах колебательных возбуждений и особенностях вращательной динамики данной молекулы. Кроме того, рассматриваются используемые далее модели упрощённого описания вращательной динамики молекул.

Наконец, в заключительном подразделе рассказывается собственно о результатах разработки и анализа схемы управления хиральностью хаотически ориентированных молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Предложенная схема позволяет создавать локальное нарушение рацемичности при помощи последовательного воздействия коротких (длительностью  $\sim 1 \div 2$  пс) и мощных (интенсивностью  $\sim 10^{12} \div 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) импульсов дальнего ИК-диапазона. Про-

ведено моделирование результатов применения схемы на основе двух моделей описания динамики: наглядной редуцированной полуклассической модели, допускающей аналитическое проведение расчётов, и более точной, полностью квантовомеханической. Выявлено качественное и, отчасти, количественное совпадение результатов моделирования. Показана возможность получения относительного избытка  $\chi$  энантиомеров левой конфигурации не ниже 0,12 в случае изначально вымороженных вращательных степеней свободы молекул и до 0,8 в случае частично упорядоченных молекул. Также был предложен способ обнаружения эффекта асимметричного воздействия путём регистрации нелинейного отклика среды.

Тем не менее, показано, что схема обладает рядом принципиальных недостатков, главными из которых являются неустойчивость к вариациям параметров воздействия и катастрофическое падение эффективности с ростом начальной вращательной температуры. Поэтому регистрация эффекта асимметричного управления хиральностью при проведении эксперимента в парах  $\text{H}_2\text{O}_2$  при нормальных условиях практически невозможна из-за малой величины сигнала отклика (менее  $10^{-8} \text{Вт/см}^2$ ). По существу, здесь мы столкнулись с теми же проблемами, что и в случае задачи ориентации молекул. Как мы видели в главе I, для решения последней задачи в роли спасительной палочки-выручалочки могут использоваться методы ЛСО. Отсюда возникает естественный вопрос: не могут ли эти методы быть задействованы и для решения проблемы лазерного ААС. Поиску ответа на этот вопрос и посвящён заключительный раздел данной главы.

**В разделе II.3** предлагается универсальный метод абсолютного асимметричного синтеза энантиомеров стабильных хиральных молекул, основанный на электродипольном воздействии мощного многокомпонентного фемтосекундного и пикосекундного лазерных импульсов.

Рассмотрение начинается с изложения общей идеи метода. Основной схемы возбуждения является модифицированный вариант метода импульсной селекции молекул по их ориентации. Выявлено, что эффективное селективное фотоиндуцированное разрушение энантиомеров можно осуществить в области перекрытия двух лазерных импульсов: короткого многокомпонентного (длительностью  $\sim 150$  фс, пиковой интенсивностью  $\sim 10^{12} \text{Вт/см}^2$ ), осуществляющего адиабатический сдвиг возбуждённых электронных уровней в соответствии с требованиями схемы ЛСО в импульсном режиме, и длинного (длительностью  $\sim 1 \div 5$  пс, пиковой интенсивностью  $\sim 10^{10} \text{Вт/см}^2$ ), производящего резонансное возбуждение молекул из основного состояния. Показано, что предложен-

ная схема позволяет решить три проблемы, стоящие на пути осуществления лазерного ААС: малая длительность процесса ААС ( $\sim 10^2$  фс) даёт возможность проведения ААС при комнатных температурах, использование адиабатического режима взаимодействия с лазерным полем делает схему устойчивой по отношению к параметрам лазерного воздействия, а отсутствие необходимости фазового согласования между импульсами позволяет осуществлять процесс ААС в макрообъёме.

В заключение, приведены численные оценки эффективности подхода на примере ААС в смеси невзаимодействующих молекул SiHNaClF. В соответствии с расчётами, при комнатной температуре в макроскопическом (с характерными поперечными размерами до 10 см) объёме реагентов в результате фотодиссоциации 4/5 исходного количества молекул может быть достигнута степень хиральности  $\sim 0,2$ , причём эффективность ААС, по всей вероятности, может быть существенно увеличена после дополнительной оптимизации параметров лазерного воздействия. Показано, что основной деструктивный вклад в процесс ААС вносит паразитное квазирезонансное взаимодействие с дополнительными электронными термами.

Основной текст диссертации завершается сводкой **основных результатов работы:**

1. Предложен новый подход к управлению динамическими процессами в изотропных молекулярных ансамблях при помощи лазерной селекции молекул по их ориентации (ЛСО), позволяющий осуществлять манипуляции с молекулами, имеющими заданную ориентацию, в ориентационно изотропном молекулярном ансамбле при комнатных температурах.
2. Предложен метод организации ЛСО в квазинепрерывном режиме, обеспечивающий постоянное пребывание молекул с требующейся ориентацией в выделенном энергетическом состоянии. Показана высокая эффективность ЛСО при комнатных температурах. Область применения метода ограничивается необходимостью использования наряду с лазерным полем мощного электростатического поля, а также специфическими требованиями к молекулярным параметрам.
3. Предложен метод организации ЛСО в импульсном режиме, дающий возможность “мгновенного” выделения молекул, имеющих на данный момент требуемую ориентацию, из изотропного ансамбля с помощью воздействия мощного многокомпонентного фемтосекундного импульса. На примере молекул VF показана высокая

эффективность метода, а также возможность его использования для ориентации молекул при комнатных температурах (при этом достигается беспрецедентное качество ориентации для данных условий). Кроме того, данный метод позволяет решить проблему управления динамикой и ориентации неполярных молекул.

4. Показана возможность использования метода ЛСО в импульсном режиме для генерации импульсного терагерцового излучения в парах молекул ВФ при комнатных температурах. Предложен новый способ определения вращательных параметров молекул на основе анализа спектрального состава данного излучения.
5. Построена единая теоретическая база для разработки и анализа сценариев лазерного абсолютного асимметричного синтеза (ААС) с помощью лазерного электродипольного воздействия на молекулы. Основные результаты, сформулированные в форме шести легко проверяемых условий управляемости хиральным состоянием произвольных хиральных молекул, позволяют подобрать оптимальную схему фотоиндуцированных переходов и определить параметры лазерного воздействия, конструировать схемы ААС в макроскопическом объёме реагентов, а также проверить принципиальную работоспособность схем ААС, исходя из самой общей информации об их структуре.
6. Разработан алгоритм построения схем асимметричного воздействия на энантиомеры при помощи последовательности коротких фазово согласованных импульсов. На примере молекул перекиси водорода продемонстрировано, что данный подход может быть эффективен для управления динамической молекулярной хиральностью одиночных молекул при низких температурах.
7. Предложен новый способ лазерного ААС с помощью совместного воздействия мощного многокомпонентного фемтосекундного и пикосекундного лазерных импульсов, основой которого служит схема ЛСО в импульсном режиме. На примере молекул  $\text{SiHNaClF}$  показано, что метод работоспособен применительно к макроскопическому объёму реагентов и при комнатных температурах, а также достаточно устойчив к вариациям параметров воздействия.

## Публикации автора по теме диссертации

- [1] *Zhdanov D. V., Zadkov V. N., Laser-assisted Control of Molecular Orientation at High Temperatures // Phys. Rev. A. 2008. 77. N 1, pp. 011401-4(R).*
- [2] *Zhdanov D. V., Zadkov V. N., Asymmetric Synthesis of Enantiomers from a Racemic Mixture of Randomly Oriented Chiral Molecules with the Help of Laser Selection upon Their Orientation // J. Chem. Phys. 2007. 127. N 24, pp. 244312-16.*
- [3] *Zhdanov D. V., Zadkov V. N., Selective Photodestruction of Chiral Molecules of a Specified Configuration by Coherent Laser Radiation // SPIE Proc. 2007. 6727, pp. 672722-11.*
- [4] *Жданов Д. В., Гришанин Б. А., Задков В. Н. Селекция молекул по их ориентации при совместном действии лазерного и электростатического полей // ЖЭТФ. 2006. 130. № 3, с. 387-400.*
- [5] *Владимирова Ю. В., Гришанин Б. А., Жданов Д. В., Задков В. Н., Такахаши Х., Возможность лазерного асимметричного синтеза молекул перекиси водорода из рацемической смеси без их предварительной ориентации // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2005. No. 6, с. 37-41.*
- [6] *Grishanin B. A., Takahashi H., Vladimirova Yu., Zhdanov D., Zadkov V., Laser Coherent Control of an Ensemble of Randomly Oriented Chiral Molecules // Laser Physics. 2005. 15. N 9, pp. 1247-1251.*
- [7] *Grishanin B. A., Takahashi H., Vladimirova Yu., Zhdanov D., Zadkov V., Laser Coherent Control of an Ensemble of Randomly Oriented Chiral Molecules // Proc. of the IVth Int. Symp. on Modern Problems of Laser Physics. 2005, pp. 444-449.*
- [8] *Vladimirova J., Grishanin B., Zhdanov D., Zadkov V., Laser Coherent Control of an Ensemble of Randomly Oriented Chiral Molecules // Digest of IV International Symposium on Modern Problems of Laser Physics (Novosibirsk, August 22-27, 2004), 2004, p. 281.*
- [9] *Grishanin B.A., Vladimirova J.V., Zadkov V.N., Zhdanov D., Takahashi H., Controlling Molecular Chiral States with Light // Technical Digest of European*

Workshop on Optical Parametric Processes and Periodical Structures (Vilnius, Lithuania, September 26-29, 2004), 2004, pp. 43-45.

- [10] *Zadkov V., Grishanin B., Vladimirova J., Zhdanov D., Takahashi H.*, Asymmetric Laser Synthesis of Chiral Molecules from a Racemic Solution // Technical Digest of 2nd Photonics and Laser Symposium (Kajaani, Finland, 23-25 February 2005), 2005, ISBN 951-42-7654-X, pp. 54-55.
- [11] *Vladimirova Yu.V., Grishanin B.A., Zhdanov D.V., Zadkov V.N., Takahashi H.*, Laser Coherent Control of Chiral States in Nonoriented Molecules // Technical Digest of International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (St. Petersburg, May 11-15, 2005), 2005, p. IFO2 (on CD-ROM).
- [12] *Zhdanov D., Grishanin B.A., Zadkov V.N.*, Orientation Selection of Molecules with the Help of Joint Action of Laser and Electrostatic Fields // International Conference on Coherent Control of the Fundamental Processes in Optics and X-ray Optics (Nizhny Novgorod, Russia, June 30-July 4, 2006), Conference Program and Abstracts, 2006, p. 41.
- [13] *Zhdanov D.V., Zadkov V.N.*, Orientational Selection of Molecules Using Combined Action of Electrostatic and Laser Fields // Russian-French Workshop for Young Scientists. Laser Physics: Application to Atomic Physics and Material Sciences (Les Houches, France, October 3-6, 2006), Digest, 2006, p. 34.
- [14] *Zhdanov D.V., Zadkov V.N.*, Novel Method of Laser Selection of Molecular Orientation on Example of Distillation of Racemic Mixtures // Technical Digest of International Conference on Coherent and Nonlinear Optics 2007 (Minsk, Belarus, May 28-June 1, 2007), 2007, p. I07-III-5 (on CD-ROM).
- [15] *Zhdanov D.V., Zadkov V.N.*, Selective Action on Chiral Molecules in Specified Configuration by Coherent Laser Radiation // Technical Digest of International Conference on Laser Applications in Life Sciences 2007 (Moscow, June 11-14, 2007), 2007, p. WeL06-II/5 (on CD-ROM).
- [16] *Zhdanov D.V., Zadkov V.N.*, Orientational Selection of Molecules in Combined Laser and Electrostatic Fields // 16th International Laser Physics Workshop (Leon, Mexico, August 20-24, 2007), Digest, 2007, p. 175.