
ФИЗИКА

УДК 539

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ХИРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2004 С. В. Артыщенко, А. М. Бутырский

Воронежский государственный университет

Проблема лазерной стабилизации поворотных изомеров в динамической смеси молекул проанализирована в рамках классической механики на примере молекулы дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$. Показано, что наряду с ориентацией молекулярных осей вдоль направления поляризации излучения, происходит лазер-индуцированное вращение групп CH_2Cl вокруг оси связи $C-C$. В результате, в лазерном поле с интенсивностью, превышающей 10^{12} W/cm^2 , возникает новая устойчивая форма дихлорэтана, соответствующая конформационному углу 107° .

Проблема синтеза стереоспецифических изомеров сложных молекул имеет важное значение для многих приложений. Изучению влияния лазерного излучения на конформационное состояние молекул посвящено несколько теоретических работ. В работе [1] была показана возможность дерацемизации смеси с помощью циркулярно поляризованного лазерного излучения с неравномерным распределением интенсивности по сечению пучка. В работах [2, 3, 4, 6] было предложено несколько моделей лазерной дистилляции энантиомеров в рацемической смеси на основе фотоиндуцированного синтеза энантиомеров одного типа из энантиомеров другого типа. В работе [5] был предложен сценарий лазерной дистилляции энантиомеров из изотропной рацемической смеси, основанный на дополнительной ориентации молекул лазерным полем, применительно к парам молекул перекиси водорода. В работе [7] проанализирована проблема направленного лазерного синтеза энантиомеров в изотропной рацемической смеси хиральных молекул с учетом вращательных степеней свободы молекул. Рассмотрена возможность использования некомпланарной поляризационной конфигурации лазерного поля.

В работе [8] было показано, что равновесные конфигурации молекул, следующие из приближения Борна—Оппенгеймера, в лазерном поле могут изменяться. Такое из-

менение связано с зависимостью динамической поляризуемости, определяющей энергию молекулы в поле, как от расстояний между отдельными атомами, так и от соответствующих конформационных углов. В данной работе этот механизм изменения равновесного состояния молекул в лазерном поле рассматривается применительно к хиральным молекулам на примере молекулы дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$.

Напомним вначале некоторые свойства этой молекулы. Для соединений углерода характерны различные причины пространственной изомерии. Например, в ряду этиленовых соединений существование *цис*-, *транс*-изомерии обусловлено невозможностью свободного вращения вокруг двойной $C=C$ связи. Поэтому здесь и *цис*- и *транс*-формы представляют собой устойчивые молекулы, которые могут превращаться друг в друга только при затрате энергии, которая зачастую превышает энергию диссоциации. В случае дихлорэтана $C_2H_4Cl_2$ атомы углерода связаны не двойной, а простой $C-C$ связью. Изомеры типа *транс*- и *цис*-переходят друг в друга в результате заторможенного вращения вокруг связи $C-C$.

Перейдем к описанию эффекта. Потенциальная энергия взаимодействия молекулы с полем в классической механике имеет вид:

$$U = -\sum_{i,j} \alpha_{ij} \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j, \quad (1)$$

где α_{ij} — составляющие тензора динамической поляризуемости молекулы, зависящие от конформационного угла, \mathbf{F} — вектор напряженности электрического поля лазерного излучения. Влиянием постоянного дипольного момента молекулы в полях оп-

тических частот можно пренебречь [9—11]. Поскольку динамическая поляризуемость молекулы зависит от конформационного угла Φ , потенциальная энергия (1) будет иметь минимумы, соответствующие устойчивым конформациям в поле, при значениях угла Φ , отличающихся, вообще говоря, от значений этого угла в отсутствии поля.

Вычисления статической поляризуемости молекулы $C_2H_4Cl_2$ для разных значений Φ проводились с помощью пакета программ Gaussian-98W. При этом предполагалось, что статическая поляризуемость является хорошим приближением для динамической поляризуемости. Подобное допущение справедливо, как известно, если частота лазерного излучения существенно меньше частоты электронного перехода молекулы.

Графики потенциальной энергии (1) в зависимости от конформационного угла и напряженности электрического поля лазерной волны для некоторых значений углов Эйлера θ, ψ , определяющих ориентацию молекулы относительно направления \mathbf{F} , представлены на рис. 1—6. Для наглядности, у каждой кривой, изображающей потенциальную энергию, выбрано свое положение $U=0$, но относительное изменение U для всех кривых одинаково.

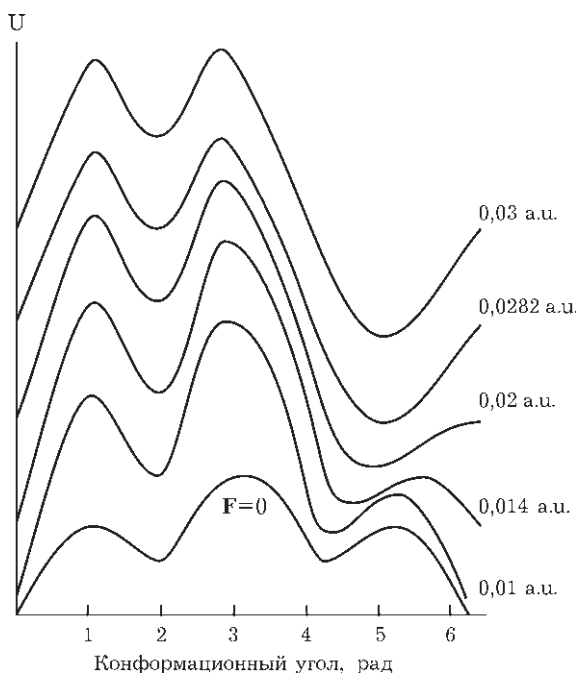


Рис. 1. Потенциальная энергия заторможенного вращения, деформированная внешним полем, для углов Эйлера $\psi = 30, \theta = 30$

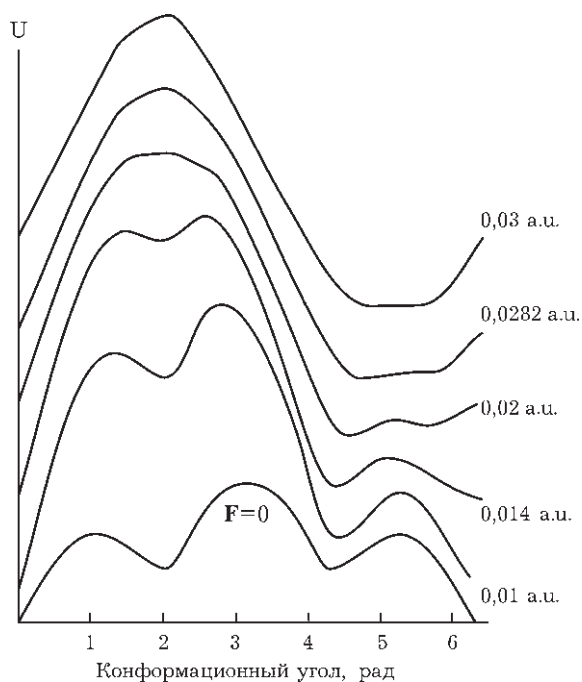


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для углов Эйлера $\psi = 30, \theta = 60$

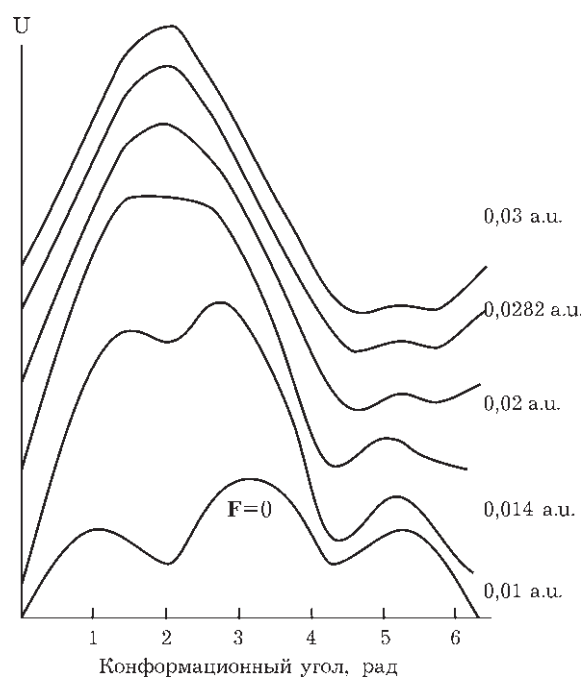


Рис. 3. То же, что на рис. 1 для углов Эйлера $\psi = 30, \theta = 90$

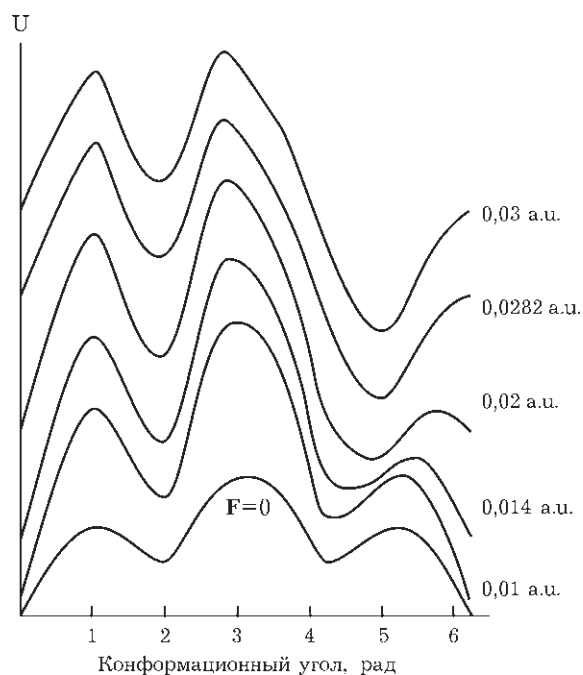


Рис. 4. То же, что на рис. 1, для углов Эйлера $\psi = 45, \theta = 30$

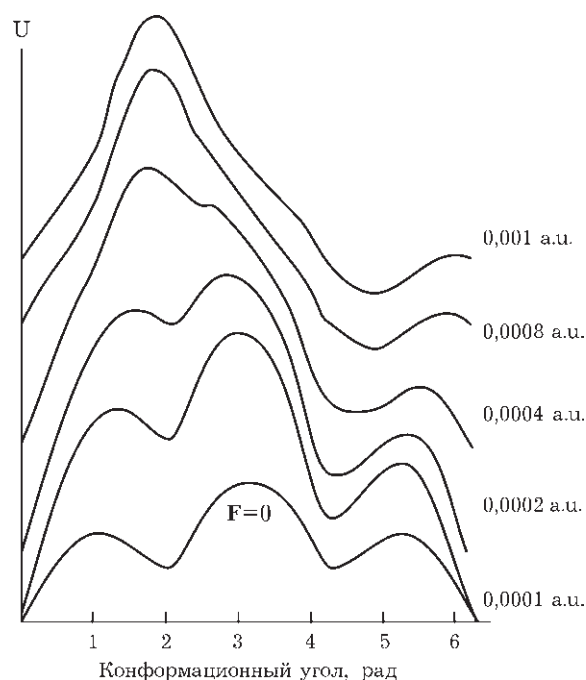


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для углов Эйлера $\psi = 45, \theta = 60$

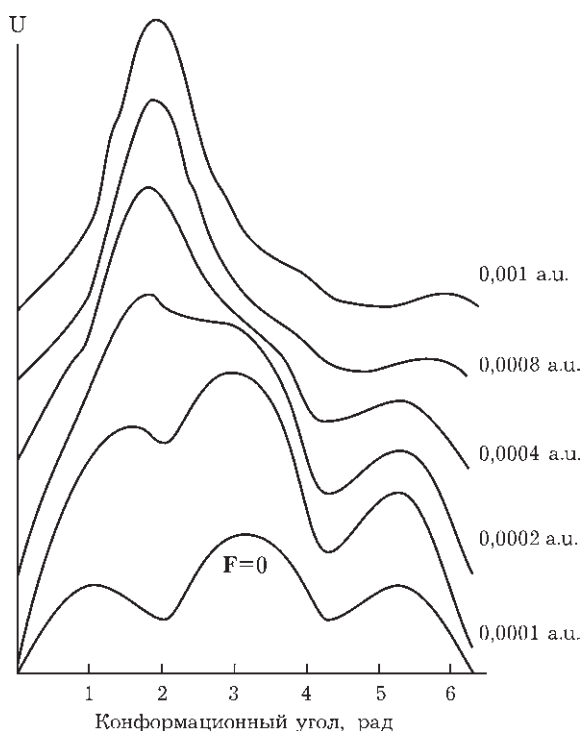


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для углов Эйлера $\psi = 45, \theta = 90$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kucirka J., Shekhtman A. // Phys. Lett. A. 1996 V. 221, P. 273.
2. Marquardt R., Quack M. // J. Phys D. 1996. V. 36, P. 229.
3. Salam A., Meath W. // J. Phys D. 1997. V. 106, P. 7865.
4. Shao J., Hangi P. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107, P. 23.
5. Гришанин Б.А., Задков В.Н. // ЖЭТФ 1999. Т. 89, С. 669.
6. Shapiro M., Frishman E., Brumer P. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 1669.
7. Бычков С.С., Гришанин Б.А., Задков В.Н. // ЖЭТФ, 2001 Т. 120. С. 31—40.
8. Zon B.A. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 262. P. 744.
9. Зон Б.А., Кацнельсон Б.Г. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1166.
10. Зон Б.А., Шолохов Е.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 887.
11. Artyshenko S.V., Butyrski A.M., Zon B.A. // Laser Physics. 2004. V. 14. P. 857.