

Федеральное агентство по образованию
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

В.Б. Ошурко

**ХИМИЧЕСКОЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Учебное пособие

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 535.14/075
ББК 22.343я7
О-96

Ошурко В.Б. **Химическое и биологическое действие лазерного излучения:** Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 160 с.

В учебном пособии последовательно изложены основные физические механизмы, определяющие химическое и биологическое действие лазерного излучения. Изложение исходит из первых принципов физики взаимодействия излучения с веществом: нестационарного уравнения Шредингера, динамики матрицы плотности, уравнений Блоха. Далее даны некоторые необходимые базовые сведения из молекулярной спектроскопии. Рассмотрены процессы внутри- и межмолекулярной релаксации возбуждений в молекулярно-конденсированных средах. Последовательно изложены процессы релаксации, приводящие к модификации химической структуры молекул: одноквантовая фотохимия и нелинейные селективные фотопроцессы. Показаны особенности равновесной – тепловой – диссоциации молекул под действием лазерного излучения по сравнению с обычным пиролизом. Рассмотрено действие излучения на системы химических реакций. В связи с этим приведены некоторые сведения из теории нелинейных колебаний (фазовые портреты, особые точки, устойчивость, бифуркации и катастрофы). Наконец, даны некоторые принципы современной теоретической биофизики, определяющие биологические эффекты воздействия лазерного излучения. Определенное внимание уделено терапевтическому действию низкоинтенсивного лазерного излучения.

Данное издание представляет собой учебное пособие начального уровня, предназначенное для студентов старших курсов, обучающихся по специальностям «Физика конденсированных сред» и «Лазерная физика», а также для аспирантов соответствующих специальностей.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф. И.М. Дмитриевский

ISBN 978-5-7262-0985-2

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОБЩИЙ ПОДХОД К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ	7
1.1. Уравнения Блоха	7
1.2. Кинетические уравнения.....	15
1.3. Поглощение света: закон Бугера – Ламберта – Бэра	17
Контрольные вопросы.....	19
Глава 2. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ	20
2.1. Некоторые сведения из спектроскопии	20
2.2. Внутримолекулярная релаксация.....	28
2.3. Процессы переноса энергии	29
2.4. Универсальная диаграмма состояний.....	39
Контрольные вопросы.....	40
Глава 3. ОДНОКВАНТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ. ФОТОХИМИЯ	41
Контрольные вопросы.....	47
Глава 4. НЕЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ ...	48
4.1. Многоступенчатые процессы	50
4.2. Многофотонные процессы.....	57
4.3. Внутримолекулярная мод-селективность.....	68
Контрольные вопросы.....	74
Глава 5. РАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	75
5.1. Тепловые процессы при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с веществом	77
5.2. Принципы химической кинетики.....	87
Контрольные вопросы.....	98
Глава 6. ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	99
6.1. Фотохимические реакции	100
6.2. Методы исследования нелинейных динамических систем.....	102
6.3. Воздействие лазерного излучения на химический реактор	115
Контрольные вопросы.....	130
Глава 7. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	131
Контрольные вопросы.....	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	158

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управления химической структурой или химическими процессами с помощью излучения всегда была очень заманчивой перспективой науки. Целью настоящего учебного пособия является только введение в данный раздел физики, причем введение довольно элементарного уровня. Это – ни в коем случае не монография. Именно дидактическими целями и определяется содержание данного издания; подчеркнем, что в этом случае неизбежны многочисленные заимствования (которые всегда снабжены ссылками).

Предметом полного курса «Взаимодействие оптического излучения с веществом» является весь круг явлений, протекающих в веществе при воздействии на него оптического излучения, т.е. как изменения в веществе под действием оптического излучения, так и изменения светового поля, вызванные взаимодействием со средой. Ясно, что при столь широком определении предмета курса крайне трудно разработать сколько-нибудь общий подход или единый математический аппарат для всех наблюдаемых фотопроцессов. Кроме того, при изменении любого из основных параметров излучения (интенсивности, длины волны, длительности импульса, когерентности) характер протекающих фотопроцессов, как правило, изменяется качественно. Поэтому теоретическая часть курса обычно включает в себя набор довольно разнородных математических моделей, применимость которых ограничена. Традиционно в данном курсе рассматриваются следующие широкие разделы: когерентные процессы (осцилляции Раби, фотонное эхо и т.д.); нелинейная оптика (генерация гармоник, параметрическая генерация света); лазерная химия (лазерная ионизация и диссоциация); лазерная плазма; лазерная технология и др.

В данном пособии рассматриваются только вопросы линейного и нелинейного (селективного) возбуждения атомов и молекул, путей релаксации возбуждения, лазерного управления химическими реакциями, и, как следствие, химического и биологического дейст-

вия лазерного излучения. При этом основное внимание уделяется процессам, протекающим в конденсированных (т.е. твердых или жидких) средах. В последнее время процессы именно в таких средах вызывают наибольший интерес, главным образом, благодаря многочисленным практическим приложениям. В отличие от газовой фазы, задача селективного воздействия на структуру вещества (т.е. управления структурой) в конденсированных средах до конца не решена. В настоящее время сложность фотопроцессов, протекающих в конденсированной среде, во многих случаях приводит к различной (часто противоречивой) интерпретации явлений в научных работах.

Вместе с тем, имеет место большое количество спекуляций, в основном медицинского характера, касающихся действия лазерного излучения на вещество. Этот вопрос особенно важен для практики будущего специалиста, всегда диктуемой существующим положением дел. Сейчас это положение дел оставляет желать лучшего. С одной стороны, существует наивное доверие к разрекламированным средствам лазерной терапии, которое отвлекает силы и средства на разработку приборов и методов с более чем сомнительной эффективностью (вместо проведения серьезных исследований). С другой стороны, пациенты, попробовавшие на себе эти методы и разочаровавшиеся в их возможностях, создают в обществе негативное отношение вообще ко всяким методам лазерной медицины. И то, и другое – крайности, которых следовало бы избегать. В плане доверия к существующим методам лазерной медицины уместно вспомнить, что, например, в начале девятнадцатого века (когда принципы магнетизма еще были совершенно неясны) абсолютно все заболевания лечились простым прикладыванием магнитов; причем – и это особенно интересно! – абсолютно всегда – успешно. Нетрудно понять, что осталось из этих методов в настоящее время. Отсюда также ясно, какое большое значение имеет выяснение реальных физических механизмов действия лазерного излучения.

Подчеркнем, что в данном пособии рассматриваются исключительно физические механизмы действия лазерного излучения на вещество, «химическим» же особенностям механизмов уделяется много меньше внимания.

В издании последовательно рассматриваются общие принципы взаимодействия лазерного излучения с веществом, некоторые необходимые сведения из спектроскопии, линейные и нелинейные селективные процессы возбуждения и диссоциации молекул, лазерно-индуцированная тепловая диссоциация и лазерное управление химическими реакциями. В пятой главе рассматриваются особенно важные тепловые процессы, всегда сопутствующие и часто конкурирующие с нелинейным возбуждением в конденсированных молекулярных системах. Изложение механизмов биологического действия лазерного излучения в гл. 7, в силу сказанного, выдержано в несколько более критичной форме.

Тем не менее, изложение механизмов носит такой характер, что предложенные модели уже достаточны для предсказания результатов лазерного воздействия в большинстве практических случаев.

Данное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям «Физика конденсированного состояния вещества» и «Лазерная физика» МИФИ. Практическая цель данного издания – научить студентов навыкам некоторых численных оценок и компьютерного моделирования процессов многофотонного, многоступенчатого возбуждения молекул, тепловых процессов и лазерного управления реакциями в конденсированных средах в пределах, необходимых для практической работы в этой области.

Глава 1. ОБЩИЙ ПОДХОД К ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

1.1. Уравнения Блоха

Естественно начать анализ явлений в некоторой области науки с изложения первых принципов. Целью нашего анализа является установление закономерностей, позволяющих предсказывать результат воздействия света на некоторую молекулярную систему. Формально этим *первым принципом* для нас должны являться релятивистские квантовые уравнения для системы частиц, входящих в молекулу и системы фотонов.

Первым общепринятым *упрощением* в задачах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом обычно является использование нерелятивистского уравнения Шредингера; свет при этом рассматривается не квантово, а классически (так называемое *полуклассическое приближение*).

Вообще-то нетрудно сразу построить теоретическое описание многоуровневой модели молекулы в отсутствие когерентных эффектов: естественно, что в такой простой модели, описание будет сводиться просто к кинетическим уравнениям. Тем не менее покажем, как эти уравнения получаются из уравнения Шредингера для квантовой системы во внешнем электромагнитном поле. Тем самым мы покажем связь данной области физики взаимодействия электромагнитного излучения с веществом с другими областями – такими, как когерентные взаимодействия (*генерация гармоник, осцилляции Раби, фотонное эхо* и т.п.). Иначе говоря, мы выясним условия применимости модели и определим необходимые приближения, при которых данная модель адекватно описывает ситуацию.

Рассмотрим сначала двухуровневую систему без релаксации. Волновые функции стационарных состояний обозначим соответственно ψ_1 и ψ_2 , а уровни энергии – E_1 и E_2 . Наша цель – выяснить,

как меняется состояние системы под действием электромагнитного поля световой волны.

Следующим упрощением является локальность: мы рассматриваем частицу просто в осциллирующем электрическом поле световой волны, не рассматривая движение самой волны:

$$E(t) = E_0 \cos(\Omega t) . \quad (1.1)$$

Далее, поскольку атом или молекула электрически нейтральны, то с электрическим полем света взаимодействует дипольный момент системы μ . Нетрудно оценить, что энергия такого взаимодействия обычно много меньше энергий электронных состояний $\mu E \ll E_1, E_2$. Фактически, это означает, что можно пренебречь возмущением светом атомных уровней. Это дает возможность применить теорию возмущений (приближение 2). Тогда система описывается нестационарным уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi + \hat{V} \Psi , \quad (1.2)$$

где H_0 – невозмущенный гамильтониан; V – малое возмущение – оператор энергии взаимодействия со светом (μE). Выделим в волновых функциях стационарных состояний известную [1] зависимость от времени в явном виде. Тогда, в силу принципа суперпозиции, искомую волновую функцию можно представить в виде:

$$\Psi(t) = a_1(t)\psi_1 \exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar}t\right) + a_2(t)\psi_2 \exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar}t\right) . \quad (1.3)$$

Здесь коэффициенты $a_1(t)$ и $a_2(t)$ описывают динамику амплитуд вероятности нахождения системы на первом или втором уровне. Уравнения движения a_1 и a_2 нетрудно получить из уравнения Шредингера (1.2). Подставив функцию (1.3) в уравнение (1.2), домножим получившееся уравнение на ψ_1^* и формально проинтегрируем по координатам. Тогда, учитывая, что члены

$$\int \psi_i^* \hat{V} \psi_i dq \ll E_i$$

и функции ψ_i – ортогональны, получим уравнение для a_1 ; затем, аналогично, для a_2 . Окончательно, получаем простую систему уравнений для амплитуд

$$i\hbar\dot{a}_1 = a_2 V_{12} \exp(i\omega_0 t), \quad (1.4a)$$

$$i\hbar\dot{a}_2 = a_1 V_{21} \exp(-i\omega_0 t), \quad (1.4б)$$

где

$$V_{12} = V_{21}^* = \int \psi_1^* \widehat{V} \psi_2 dq, \quad \omega_0 = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}.$$

Форма линии поглощения и осцилляции Раби. Однако величины a_i , описывающие поведение системы, еще не являются наблюдаемыми. Очевидно, их следует связать с какими-либо измеряемыми в эксперименте величинами. Простейшим экспериментом в области взаимодействия излучения с веществом является наблюдение поглощения света. Факт поглощения фотона означает переход между уровнями с повышением энергии. Поэтому найдем вероятность заселения верхнего уровня $a_2^* a_2$ как функцию входящих в модель параметров.

Взаимодействие дипольного момента атома или молекулы с электрическим полем света, очевидно, зависит от их взаимной ориентации. Для произвольной изотропной ориентации молекул усредним значение μ по ориентациям:

$$\mu^2 = \frac{1}{3} |\bar{\mu}_{12}|^2 \quad (1.5)$$

(приближение 3). Далее, будем предполагать, что частота световой волны близка к частоте перехода (резонансное приближение, 4), так, что разность частот Δ

$$|\Delta| = |\Omega - \omega_0| \ll \omega_0. \quad (1.6)$$

В этом случае все временные зависимости можно рассматривать как медленные (на частоте $\sim \Delta$) относительно быстрых осцилляций поля $\exp(i\omega_0 t)$. Это приближение называется «*приближением вращающегося поля*».

Тогда уравнения для амплитуд упрощаются

$$i\hbar\dot{a}_1 = -\frac{1}{2}\mu E_0 \exp(i\Delta t)a_2; \quad (1.7a)$$

$$i\hbar\dot{a}_2 = -\frac{1}{2}\mu E_0 \exp(-i\Delta t)a_1 \quad (1.7б)$$

и легко решаются, например, для начальных условий

$$|a_1(0)|^2 = 1, \quad |a_2(0)|^2 = 0. \quad (1.8)$$

Эти условия означают, что в начальный момент времени частица находится на уровне 1. Пусть в момент времени $t = 0$ включается световая волна (1.1). Тогда (1.7), (1.8) дают

$$a_1(t) = \left(\cos\left(\frac{\gamma}{2}t\right) - i\frac{\Delta}{\gamma} \sin\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \right) \exp\left(i\frac{\Delta}{2}t\right); \quad (1.9a)$$

$$a_2(t) = i\frac{\mu E_0}{\hbar\gamma} \sin\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \exp\left(-i\frac{\Delta}{2}t\right); \quad (1.9б)$$

где $\gamma^2 = \Delta^2 + \left(\frac{\mu E_0}{\hbar}\right)^2$; γ – так называемая частота Раби. Отсюда безразмерная (нормированная на единицу) вероятность возбуждения частицы на верхний уровень есть

$$W_{12}(t) = \sin^2\left(\frac{\sqrt{\Delta^2 + \gamma^2}}{2}t\right) L\left(\frac{\Delta}{\gamma}\right), \quad (1.10)$$

а функция $L(x)$ есть так называемый *лоренцевский формфактор линии перехода*

$$L(x) = \frac{1}{1+x^2}. \quad (1.11)$$

Таким образом, видим, спектральная форма линии поглощения описывается функцией Лоренца и имеет ненулевую ширину даже

для двухуровневой системы с точными уровнями E_1 и E_2 . Форма линии поглощения приведена на рис. 1.1.

Другим выводом, который следует из решения (1.10) является тот факт, что населенность верхнего уровня под действием почти резонансного излучения не является постоянной, а осциллирует с некоторой частотой (в выражении (1.10) под \sin). Эти т.н. *когерентные осцилляции населенности* или *осцилляции Раби* имеют тем меньшую частоту, чем ближе частота света к точному резонансу. Однако легко оценить, что для сколько-нибудь существенных населенностей (хотя бы $\sim 10^{-5}$ от всех атомов) поле таково, что осцилляции Раби имеют довольно большой период – порядка микро- или миллисекунд, тогда как почти все *процессы релаксации*, как увидим ниже, обычно протекают значительно быстрее (менее микросекунды). Таким образом, эти осцилляции несущественны в большинстве практических обычных задач.

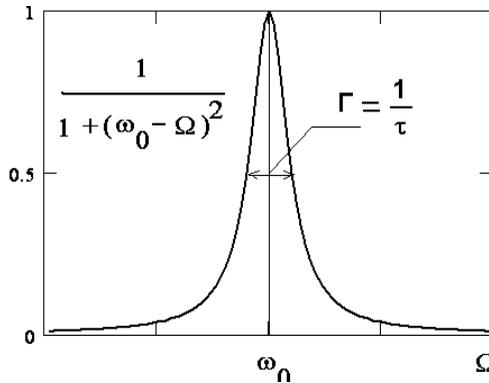


Рис. 1.1. Форма лоренцева контура линии единичной ширины

Процессы релаксации в двухуровневой системе. Итак, электромагнитное поле приводит к заселению возбужденного состояния, вероятность которого определяется лоренцевой формой линии поглощения. Однако эксперимент показывает, что ширина спектральной линии обычно намного больше, чем предсказанная по формуле (1.10). В чем же причина такого расхождения?

Выше мы никак не учитывали процессы релаксации населенностей. В реальной двухуровневой частице, даже в отсутствие каких-

либо взаимодействий, неизбежно протекают процессы *спонтанного испускания*. Следовательно, время жизни состояния не бесконечно, что, из самых общих соображений квантовой механики, уже приводит к выводу о конечной (не бесконечно малой) ширине спектральной линии поглощения. Вследствие же взаимодействий с соседними молекулами (как говорят, с *окружением*) время жизни возбужденного состояния еще больше снижается. (Таким взаимодействием может быть, например, столкновение в газе, диполь-дипольное взаимодействие соседних молекул и т.п.). В системе, состоящей из большого числа частиц это взаимодействие с окружением имеет статистический характер (в том смысле, что для каждой конкретной частицы имеется свое локальное окружение). В качестве статистической, т.е. усредненной характеристики всех таких взаимодействий обычно выбирают среднее время релаксации населенности возбужденных состояний T_1 , называемое также *временем продольной релаксации*. Уширение спектральной линии в связи с взаимодействием с локальным окружением называется *неоднородным уширением* (термин «неоднородный», как обычно, означает «разный в разных точках пространства»).

Но не всякое взаимодействие частицы с окружением приводит к релаксации населенности возбужденного состояния. Так, взаимодействие с окружением может, например, просто «сбивать» фазу волновой функции, не вызывая релаксации. Время такой «фазовой релаксации» обозначают T_2 и называют временем *поперечной релаксации*. (Эти термины исторически сложились в области электронного парамагнитного резонанса.) Тогда однородная (т.е. даже не уширенная неоднородно) ширина наблюдаемого лоренцева контура спектральной линии уже будет равна

$$\Gamma_0 = \frac{1}{T_2}. \quad (1.12)$$

Уравнения Блоха. Таким образом, в систему уравнений (1.7) как-то следует ввести *усредненные по ансамблю* характеристики T_1 и T_2 релаксационных процессов. Это означает, что вместо амплитуд a_1 и a_2 следует также перейти к уже усредненным по ансамблю характеристикам. Удобнее всего перейти к характеристикам, определяемым, по крайней мере косвенно, в эксперименте. Такими ха-

рактеристиками являются, например, населенности состояний n_1 и n_2 и вектор поляризации среды P :

$$\vec{P}(t) = \bar{\mu}_{12} \langle a_2^* a_1 \rangle + \bar{\mu}_{21} \langle a_1^* a_2 \rangle; \quad (1.13)$$

$$n_i = \langle a_i^* a_i \rangle, \quad (1.14)$$

$i = 1, 2$ (здесь скобки означают квантово-механическое усреднение по ансамблю). Формально элементы в угловых скобках совпадают с определением матричных элементов так называемой *матрицы плотности* [1]:

$$\rho_{ij}(t) = \langle a_j^*(t) a_i(t) \rangle. \quad (1.15)$$

Теперь запишем исходя из (1.7) уравнения кинетики матрицы плотности. Дифференцируя усредненные произведения амплитуд (1.15) по времени и подставляя для производных амплитуд выражения (1.7) получим для всех элементов матрицы плотности систему уравнений:

$$\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \bar{E} (\bar{\mu}_{12} \rho_{21} - \bar{\mu}_{21} \rho_{12}) - \frac{\rho_{11}}{T_1}; \quad (1.16a)$$

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = i\omega \rho_{12} + \frac{i}{\hbar} \bar{E} \bar{\mu}_{12} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{12}}{T_2}; \quad (1.16б)$$

$$\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = -i\omega \rho_{21} - \frac{i}{\hbar} \bar{E} \bar{\mu}_{21} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \frac{\rho_{21}}{T_2}; \quad (1.16в)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \bar{E} (\bar{\mu}_{12} \rho_{21} - \bar{\mu}_{21} \rho_{12}) - \frac{\rho_{22}}{T_1}. \quad (1.16г)$$

Здесь мы ввели релаксацию населенностей и фазовую релаксацию просто исходя из физического смысла элементов матрицы плотности и введенных времен релаксации. Более детальный способ введения релаксации (с помощью *релаксационной матрицы*), но, в общем-то, не более строгий, можно найти в книге Карлова [2].

Теперь, используя приближение вращающегося поля (т.е. все рассматриваем на частоте осциллиций света и отбрасываем члены с удвоенными и т.п. частотами) и, вводя обозначения для разности населенностей нижнего и верхнего уровней,

$$N(t) = n_2(t) - n_1(t),$$

а также для поляризации, осциллирующей на частоте светового поля,

$$\vec{P}(t) = \vec{e}P_0(t)\cos(\Omega t + \varphi(t))$$

получим так называемые *уравнения Блоха*:

$$\dot{N}(t) + \frac{1}{T_1} N(t) = -\frac{1}{\hbar} P_0(t) E_0 \sin(\varphi(t)); \quad (1.17a)$$

$$\dot{P}_0(t) + \frac{1}{T_2} P_0(t) = \frac{\mu^2}{\hbar} N(t) E_0 \sin(\varphi(t)); \quad (1.17б)$$

$$(\Omega - \omega_0) P_0(t) = \frac{\mu^2}{\hbar} N(t) E_0 \cos(\varphi(t)). \quad (1.17в)$$

Здесь неизвестными являются функции N , P_0 , φ от времени. Уравнения Блоха позволяют предсказать многие важные и интересные *когерентные* явления, относящиеся к *воздействию вещества на свет: фотонное эхо, самоиндуцированную прозрачность* и др. Эти явления рассматриваются в МИФИ в других курсах взаимодействия излучения с веществом (таких как «Фотоника» и др.). В настоящем курсе мы рассматриваем только *воздействие света на вещество*, а это обстоятельство позволяет в большинстве случаев ограничиться *некогерентным взаимодействием* излучения с веществом.

Некогерентное приближение. Частота *когерентных* осцилляций Раби (см. выражение (1.10)) является тем параметром, который и позволяет определить когерентный или некогерентный характер взаимодействия излучения с веществом. Если оценить, как влияет релаксация, введенная нами через времена T_1 и T_2 на осцилляции Раби, то легко выделить два случая. В первом случае, если скорость фазовой релаксации (и, тем более, релаксации населенностей) меньше частоты Раби

$$\frac{\mu E}{\hbar} > \frac{1}{T_2}, \quad (1.18)$$

то, решая систему (1.16), нетрудно получить, что будут наблюдаться затухающие осцилляции населенностей с частотой Раби и временем затухания T_1 . Если же, напротив, период осцилляций Раби значительно превышает время релаксации,

$$\frac{\mu E}{\hbar} \ll \frac{1}{T_2}, \quad (1.19)$$

то релаксация наступает быстрее, чем успеют проявиться колебания населенности. Это означает, что *когерентные* осцилляции наблюдаться не будут, а взаимодействие с полем имеет *некогерентный* характер. Таким образом, условие (1.19) представляет собой условие некогерентного взаимодействия. Заметим, что для проявления *когерентного* режима взаимодействия, в соответствие с (1.18), требуются довольно большие напряженности поля.

1.2. Кинетические уравнения

Воспользуемся некогерентным приближением. В этом случае выполняется условие (1.19), означающее, что время релаксации T_2 очень мало, по сравнению с периодом осцилляций Раби. Тогда, считая малым T_2 , во втором из уравнений Блоха второе слагаемое в левой части (P_0/T_2) можно считать много большим, нежели первое (dP_0/dt). По сути, это означает, что поляризацию среды мы считаем квазистатической

$$\frac{P_0}{T_2} = \frac{\mu^2}{\hbar} N E_0 \sin(\varphi). \quad 1.10$$

Тогда система уравнений Блоха чрезвычайно упрощается и можем исключить P_0 и φ . Выражая $\sin\varphi$ из (1.10) и $\cos\varphi$ из третьего уравнения Блоха, а также пользуясь тем, что сумма квадратов синуса и косинуса есть единица, получим выражение для P_0^2 . Подставив полученное из (1.10) $\sin\varphi$ в первое уравнение, в правой части этого уравнения имеем P_0^2 с некоторым коэффициентом. Тогда, подставляя найденное выше P_0^2 , в итоге получим

$$\dot{N} + \frac{1}{T_1}(N - N_0) = -\frac{\mu^2 E_0^2}{\hbar^2} \frac{1}{\Gamma} L \left(\frac{\Omega - \omega}{\Gamma} \right), \quad (1.11)$$

где, как и раньше, Γ – однородная ширина линии, а символом L обозначен лоренцев формфактор линии поглощения.

Теперь перейдем к измеряемым величинам. Так, в эксперименте обычно измеряется не напряженность электрического поля света E , а интенсивность I :

$$I = \frac{c}{8\pi} E^2.$$

Часто используют плотность потока фотонов, имеющую тот же физический смысл, что и интенсивность, но представляющую собой интенсивность, деленную на энергию одного фотона

$$q = \frac{c}{8\pi} \frac{E^2}{\hbar\Omega}.$$

Подставив это выражение в (1.11), окончательно получим *кинетическое уравнение* для двухуровневой системы

$$\dot{N} + \frac{1}{T_1}(N - N_0) = -2\sigma(\Omega)qN, \quad (1.12)$$

где введено обозначение для не зависящего от времени коэффициента

$$\sigma(\Omega) = \frac{4\pi\omega_0\mu^2}{c\hbar} \frac{1}{\Gamma} L \left(\frac{\Omega - \omega_0}{\Gamma} \right), \quad (1.13)$$

называемого *сечением поглощения*. Сразу заметим, что сечение поглощения является собственной характеристикой данной двухуровневой системы (атома или молекулы) и от условий эксперимента (несмотря на лоренцев фактор) не зависит.

Аналогичным образом уравнения (1.12) легко получить непосредственно для населенностей в более традиционной форме

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma(\Omega)qn_1 - \frac{n_2}{T_1}; \quad (1.14a)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\sigma(\Omega)qn_1 + \frac{n_2}{T_1}. \quad (1.14б)$$

Итак, из первых принципов мы получили уравнения, описывающие динамику населенностей двухуровневой системы. Важно помнить, какие именно приближения при этом были сделаны: 1) полуклассическое приближение; 2) усредненное по направлениям значение дипольного момента; 3) приближение вращающегося поля; 4) приближение некогерентного взаимодействия. Тем самым, в уравнениях (1.14) получили некоторый принцип, позволяющий математически описывать поведение системы *во времени*.

1.3. Поглощение света: закон Бугера – Ламберта – Бэра

Однако для практических задач необходимо описывать процессы взаимодействия излучения с веществом не только во времени, но и *в пространстве*.

Выясним физический смысл введенной выше величины сечения поглощения (см. (1.13)). Эта величина имеет размерность площади. В силу (1.14), произведение этой величины на плотность потока фотонов (т.е. на число фотонов, проходящих в единицу времени через единицу площади) дает нам долю частиц, перешедших из состояния 1 в состояние 2 в единицу времени (долю от n_1 , т.е. от всех частиц в состоянии 1). Каждый переход совершается вследствие поглощения одного фотона. Оценим число поглощенных фотонов ΔQ в некотором объеме вещества толщиной Δx и площадью S за время Δt . Пусть концентрация частиц в этом объеме (число частиц в единице объема) равна n и все частицы находятся в нижнем состоянии 1. В уравнении (1.14) пренебрежем релаксацией $T_2 \rightarrow \infty$. (Это, фактически, даже не является приближением, поскольку мы рассматриваем только первичный процесс – поглощение фотона. По отношению к этому процессу можно считать, что релаксации еще нет – т.е. она бесконечно медленна.) Если число упавших на фотонов Q , тогда, из (1.14) получим

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \sigma q n_1 = \sigma \left(\frac{Q}{S \Delta t} \right) n \Delta x S.$$

Здесь учтено, что полное число частиц в объеме $S\Delta x$ есть $n\Delta xS$. Сокращая, получим

$$\frac{\Delta Q}{\Delta x} = (\sigma n)Q,$$

или в дифференциальной форме

$$\frac{dQ(x)}{dx} = (\sigma n)Q(x). \quad (1.15)$$

Это выражение носит название *закона Бугера – Ламберта – Бэра* (английский эквивалент – *Beer's law*). Легко видеть, что аналогичное выражение справедливо и для интенсивности

$$\frac{dI(x)}{dx} = (\sigma \cdot n(x))I(x). \quad (1.16)$$

Закон Бугера определяет распределение интенсивности падающего света в поглощающей среде. Для однородного по пространству распределения поглощающих частиц (т.е. $n(x) = \text{Const}$) это уравнение легко решается и дает

$$I(x) = I_0 \exp(-\sigma \cdot n \cdot x). \quad (1.17)$$

Произведение сечения поглощения на концентрацию поглощающих частиц называется *коэффициентом поглощения*

$$k = \sigma \cdot n \quad (1.18)$$

и измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}). По смыслу, величина, обратная коэффициенту поглощения есть *глубина проникновения* света в вещество ($1/k$, см).

Из выражений (1.17), (1.18) следуют важные для эксперимента характеристики. Так, зная концентрацию частиц и измеряя долю прошедшего через вещество толщиной x света (I/I_0), можно вычислить сечение поглощения:

$$\sigma = \frac{1}{nx} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (1.19)$$

Наоборот, зная сечение поглощения для выбранного типа частиц, можно в эксперименте выяснить их концентрацию и т.д.

Таким образом, мы получили возможность описывать поведение возбужденных молекул во времени (кинетические уравнения (1.14)) и в пространстве (закон Бугера – Ламберта – Бэра (1.16)). Заметим, что все используемые в модели параметры определены экспериментально.

Контрольные вопросы

1. Каковы первые принципы, применяемые в большинстве задач взаимодействия излучения с веществом?
2. Почему линия поглощения двухуровневой системы имеет ненулевую ширину даже в отсутствие релаксации?
3. В каких случаях применимо некогерентное приближение?
4. Какие элементы матрицы плотности отвечают за действие вещества на свет, а какие – света на вещество?
5. В каких приближениях получаются кинетические уравнения?
6. Как в эксперименте определить сечение поглощения света на данной длине волны?

Глава 2. ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ

2.1. Некоторые сведения из спектроскопии

Напомним, что целью нашего анализа является установление закономерностей, позволяющих предсказывать результат воздействия света на некоторую молекулярную систему. Но здесь мы наталкиваемся на неизбежную трудность: если даже для многоэлектронных атомов уравнение Шредингера не решается точно, то для молекул – объектов на порядок более сложных – даже приближенные решения получить довольно трудно, а применение численных методов часто требует ресурсов, которые и сегодня мало реальны. Поэтому мы неизбежно приходим к необходимости построить некоторую *модель*, которая бы позволяла *правильно* предсказывать результаты воздействия лазерного излучения на вещество.

Для взаимодействия молекул со светом такую модель проще всего построить, опираясь на твердо установленные экспериментальные и теоретические результаты, известные из спектроскопии. Результатом окажется построение довольно простой так называемой *универсальной диаграммы состояний сложной молекулы*, которая и является наиболее общепризнанной моделью на сегодняшний день.

Подчеркнем еще раз, что в этой части курса мы касаемся только вопросов химического действия лазерного излучения. Но в этой области надо четко разделять задачи физики и химии: если целью химии является предсказание того, какое именно химическое вещество образуется и при каком воздействии, то задачи физики – выяснение физических механизмов преобразования молекул светом (для предсказания последствий этих процессов). Естественно, наши задачи относятся только к физике, т.е. к исследованию этих физических механизмов.

Построение модели начнем с изложения необходимых элементов молекулярной спектроскопии, по крайней мере, в минимальном объеме.

Классификация состояний. Как известно из молекулярной спектроскопии, молекулой называется устойчивая группа атомов, связанных так называемыми химическими связями. Для молекул характерны три вида внутреннего движения: *электронное, колебательное и вращательное*. Понятно, что действие оптического излучения, в сущности, сводится к стимулированию определенных видов движения. Но поскольку молекула – объект существенно квантовый, то каждому такому виду движения соответствуют определенные *квантовые состояния*.

Строго говоря, эти виды движений связаны между собой. Но для классификации молекулярных квантовых состояний удобно воспользоваться принятым в спектроскопии принципом адиабатичности (иначе, *принципом Борна – Оппенгеймера*). Поскольку масса электрона много меньше массы ядра, которая, в свою очередь, меньше массы всей молекулы ($m_e \ll M_n \ll M_m$), то можно предполагать, что движения ядер (например, *колебательные состояния*) являются адиабатически *медленными* по отношению к электронным движениям (*электронные состояния*), а движения молекулы в целом (*вращательные состояния*) адиабатически медленны по сравнению с колебательными.

Принцип Борна–Оппенгеймера гласит, что движения электронные столь быстры, что не зависят от колебательного состояния, а колебательные – соответственно, от вращения молекулы; это дает возможность полную волновую функцию состояния представить в виде произведения чисто электронной волновой функции (т.е. зависящей только от координат электронов) и ядерной (зависящей только от координат ядер):

$$\psi(r_e, R_n) = \psi(r_e) \psi(R_n). \quad (2.1)$$

Прямым следствием принципа Борна – Оппенгеймера также является тот факт, что энергии электронных переходов обычно много больше, чем энергии колебательных, а колебательных, в свою очередь, больше, чем вращательных переходов.

$$E_e \gg E_v \gg E_r. \quad (2.2)$$

Это означает, что каждому электронному уровню энергии соответствует набор колебательных подуровней, а колебательному – вращательных. Таким образом, молекулярные состояния в общем случае являются состояниями электронно-колебательно-вращательными (как говорят, *ровибронными*).

Как обычно в квантовой механике, переходу между любыми (будь то электронными, колебательными, вращательными) состояниями соответствует частота, равная разнице в энергиях состояний, деленная на постоянную Планка: $(E_2 - E_1)/\hbar$. Если частота световой волны оказывается равна этой частоте, то говорят о *резонансном поглощении* или *возбуждении* (квант света поглощается переходом и возникает возбужденное состояние).

В силу разницы в энергиях переходов между электронными, колебательными и вращательными состояниями, можно сопоставить эти виды движений в молекулах *диапазоном частот* (энергий квантов) электромагнитного излучения. Подчеркнем, что разделение, приводимое в табл. 1 весьма условно: общепризнанных точных границ электромагнитных диапазонов все равно не существует.

Таблица 1

Спектры (виды движения)	Диапазон	Энергия кванта, эВ	Длины волн, нм
ИОНИЗАЦИЯ	Рентген Вакуумный УФ	> 100 > 12 ... 100	< 10 100 ... 10
ЭЛЕКТРОННО- ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ	Вакуумный УФ Ультрафиолетовый (УФ) Видимый	9 ... 12 3,0 ... 9 1,0 ... 3,0	140 ... 100 400 ... 140 900 ... 400
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ	Инфракрасный (ИК)	1,0 ... 0,05	900 ... 20 000
ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ	Микроволновый (СВЧ)	< 0,05	> 20 000

Электронные спектры. Спектром поглощения называют зависимость величины поглощенной доли световой энергии от частоты (чаще, длины волны излучения). В отличие от атомных линейчатых спектров, спектры поглощения сложных молекул в видимой и ближней УФ области обычно представляют собой набор широких полос поглощения сложной формы (как правило, весьма далеких

от гауссовой или лоренцевой формы). Поскольку энергия колебательного кванта значительно меньше энергии электронного перехода, то каждому электронному состоянию соответствует набор колебательных подуровней, сильно перекрывающихся вследствие ангармонизма колебаний и неоднородного уширения. Это и приводит к образованию широких полос молекулярного поглощения. Кроме того, в конденсированных средах существует также взаимодействие с фоновым полем среды и разница локальных полей в окрестностях разных молекул (неоднородное уширение). Эти факторы также приводят к уширению электронной полосы. Однако в специальных условиях – в бесстокновительном газе или в специальных матрицах (матрицы Шпольского) – можно наблюдать колебательную структуру в электронных спектрах поглощения. Положение и интенсивность полос электронного поглощения определяются, главным образом, химической структурой молекулы.

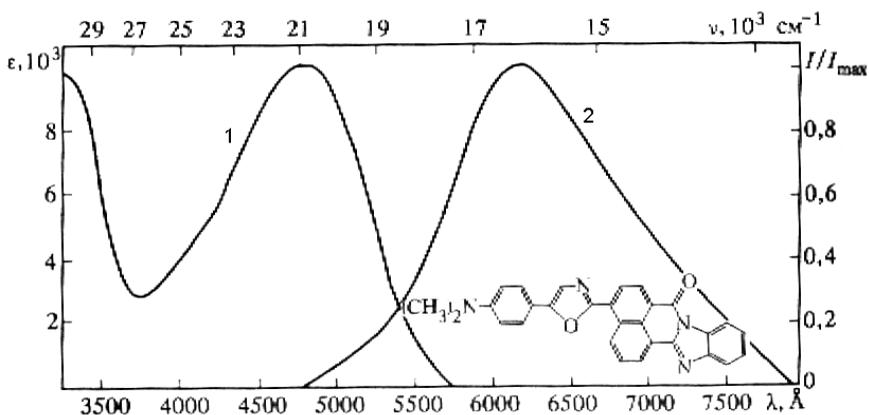


Рис. 2.1. Пример спектра электронного поглощения (1) и флуоресценции (2) сложной молекулы

Колебательные спектры. Если наблюдать спектры поглощения сложных органических молекул в области инфракрасного излучения (длин волн) от 2 до 10 мкм, то мы увидим большое количество узких неперекрывающихся линий поглощения. Эти линии связаны с колебательными переходами в молекулах. Положение и интенсивность линий, также как и в электронных спектрах, опре-

деляется, главным образом, химической структурой молекулы. Но здесь имеется существенная особенность. Дело в том, что различным видам колебаний соответствуют разные участки спектра. Так, валентные колебания (т.е. колебания вдоль осей, соединяющих атомы) лежат в области длин волн 2 – 5 мкм, а деформационные (колебания без изменения длины валентной связи, например, маятниковые, торсионные и др.) – в области 5 – 10 мкм. Более того, положение (частота) пика валентного колебания определяется видом химической группы, в которую входят данные атомы, и почти не зависит от молекулярного окружения. Это обстоятельство дает возможность анализа химической структуры вещества по колебательным линиям поглощения. Поэтому линии в этом диапазоне часто называют характеристическими. Пример спектра ИК-поглощения показан на рис. 2.2, а положения характеристических линий для некоторых типов связей приведены в табл. 2. При умеренных интенсивностях излучения (и умеренных температурах) линии поглощения в инфракрасной области связаны с переходом из основного только в первое колебательно-возбужденное состояние (переход 0 – 1), а большое число линий в спектрах сложных молекул связано с числом активных типов колебаний (колебательных мод).



Рис. 2.2. Спектр колебательного поглощения полистирола в ИК-области

Характеристические частоты колебаний

Частота колебаний, см ⁻¹	Вид колебания
4400	Валентные Н—Н
3000 – 2800	Валентные — С—Н
2125 – 2118	Валентные — С≡С—
2089	Валентные С≡N
1820 – 1650	Валентные =С=O
1680 – 1640	Валентные =C=C=
1550 – 1520	X=NO ₂
1200 – 800	Валентные для цепочки — С—С — С=S
1050	Колебания ароматического кольца
990	Валентные — С—N—
880	Деформационные С—Н
742 – 716	

Правила отбора. Какие переходы между состояниями молекул разрешены, а какие – нет, определяется, так же как и в атомах, правилами отбора. Как и в атоме, состояния молекул определяются набором квантовых чисел (обычно n – главное квантовое число, L – орбитальное, S – спин, ν – колебательное квантовое число). По теории возмущений, вероятность возбуждения, как видели, определяется матричным элементом дипольного момента (в одноэлектронном приближении $d = er$, т.е. просто матричным элементом радиуса-вектора r). Также, как и в атомной, в молекулярной спектроскопии давно выяснено, при каких именно комбинациях квантовых чисел начального и конечного состояния соответствующий интеграл матричного элемента обращается в ноль.

Правила отбора для электронных переходов близки к атомным ($\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$), для колебательных $\Delta \nu = \pm 1$. Мы не будем подробно останавливаться на этом вопросе [3]. Заметим только, что для сложных молекул характерны следующие особенности: во-первых, менее строгий запрет для запрещенных переходов – так, запрещенный переход в сложной молекуле часто можно наблюдать, хотя его вероятность много меньше, нежели для разрешенного. Например, в сложных молекулах, вследствие сильного ангар-

монизма колебаний, правила отбора нарушаются и фактически можно наблюдать обертоновые переходы ($\Delta v > \pm 1$) и т.п.).

Во-вторых, отметим существование специфически молекулярного *пространственного запрета* – переходы между пространственно удаленными состояниями электрона, т.е. такими, волновые функции которых в пространстве почти не перекрываются (например, в разных участках длинной цепной молекулы полимера), в общем случае запрещены. Следует выделить следующий из изложенного так называемый *запрет по четности*. Если волновая функция состояния четна, то в обозначении молекулярного термина обычно добавляется индекс u , если нечетна – g . Вычисления показывают, что запрещены переходы, в которых четность сохраняется ($u \nrightarrow u$, $g \nrightarrow g$) и разрешены переходы с изменением четности $u \Rightarrow g$, $g \Rightarrow u$.

Триплетные состояния. Наконец, последним запретом, тоже лишь ограниченно выполняющимся в больших молекулах, является *запрет по спину* ($\Delta S = 0$). В молекулах возможны состояния с различным спиновым квантовым числом и, как следствие, с различной мультиплетностью. Переходы между состояниями с различной мультиплетностью, вообще говоря, запрещены. Однако, в сложных молекулах обычно существует значительное *спин-орбитальное взаимодействие*, приводящее к появлению ненулевой вероятности перехода, например, между синглетным ($J = 0$) и триплетным молекулярными состояниями ($J = 1$). Такой процесс называется *интеркомбинационной конверсией*. Релаксация возбужденного триплетного состояния чаще всего протекает путем *фосфоресценции* – относительно медленного (в силу запрета) испускания квантов с переходом в основное (обычно синглетное) состояние. Состояния с более высокой мультиплетностью, как правило, не проявляются.

Для подавляющего большинства органических молекул поглощение в видимой или УФ-области связано только с синглет-синглетными (а не интеркомбинационными!) переходами. Вероятность интеркомбинационного перехода, как любого перехода в квантовой механике, возрастает с уменьшением энергетического зазора между состояниями. Поэтому возбуждение низшего триплетного состояния чаще всего происходит путем перехода из наи-

более близкого (обычно первого возбужденного) синглетного состояния (рис. 2.3), а не из основного состояния.

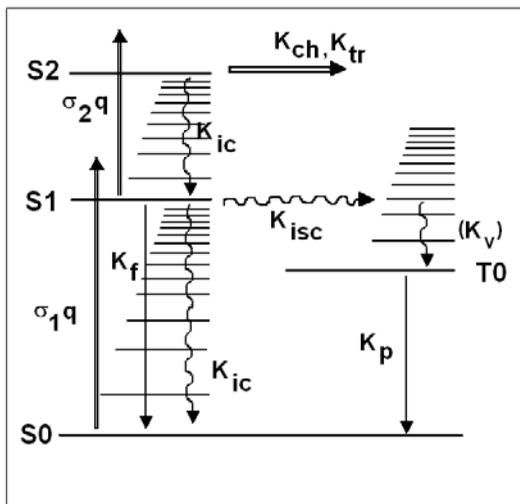


Рис. 2.3. Универсальная обобщенная диаграмма сложной молекулы; S_0 – основное синглетное состояние, S_1 , S_2 – возбужденные синглетные и T_0 – возбужденное триплетное состояние, σ_{1q} и σ_{2q} – скорости накачки соответствующих переходов. Скорости процессов релаксации K (или обратные времена жизни состояния по отношению к процессу): K_f – флуоресценция; K_{ic} – внутренние конверсии; K_{isc} – интеркомбинационная конверсия; K_p – фосфоресценция; K_v – колебательная релаксация (составная часть процессов внутренней или интеркомбинационной конверсии); два процесса: K_{ch} – фотохимическая реакция, K_{tr} – межмолекулярный перенос энергии – возможны в любом из возбужденных состояний (S_1 , S_2 , T_0 , ...)

В силу *обменного* взаимодействия между электронами в молекуле в триплетном состоянии (ведь при этом два электрона имеют сонаправленные спины), электроны оказываются пространственно более разделены, нежели в синглетном состоянии. Это означает, что энергия электростатического отталкивания для таких состояний снижается, по сравнению с синглетным состоянием. Поэтому энергетические уровни триплетного состояния всегда ниже, чем синглетного при тех же остальных квантовых числах (см. рис. 2.3). На практике это выражается в том, что спектр фосфоресценции молекулы всегда смещен в красную сторону относительно флуоресценции.

2.2. Внутримолекулярная релаксация

Но какова дальнейшая судьба каждого возбужденного состояния? На рис. 2.3 приведена обобщенная универсальная диаграмма уровней сложной молекулы. Перечислим основные процессы релаксации электронного состояния: 1) *флуоресценция*, 2) *интеркомбинационная конверсия*, 3) *внутренняя конверсия*, 4) *фосфоресценция*.

Выше мы указали два процесса релаксации первого синглетного возбужденного состояния: *интеркомбинационную конверсию*, приводящую к заселению триплетного состояния и *фосфоресценцию*, приводящую молекулу из триплетного в основное состояние. Рассмотрим теперь остальные процессы релаксации.

Флуоресценция. Процесс излучательной релаксации, связанный с переходом молекулы из первого синглетного состояния в основное называется флуоресценцией. В сложных молекулах скорость этого процесса обычно существенно ниже, нежели безызлучательной релаксации и бывает сравнима со скоростью интеркомбинационной конверсии. Молекулы, у которых скорость флуоресценции все-таки превосходит скорость безызлучательной релаксации, обычно называются молекулами *красителей*. Положение спектра (см. рис. 2.1) флуоресценции оказывается всегда несколько смещенным в красную сторону по отношению к поглощению. Говорят о *зеркальной симметрии* поглощения и флуоресценции.

Внутренняя конверсия (безызлучательная релаксация). В сложных молекулах, и особенно в конденсированных средах, в твердых молекулярных кристаллах, полимерах, как оказывается, сам принцип Борна – Оппенгеймера далеко не всегда применим. Так, основным (т.е. самым быстрым) процессом релаксации электронного возбуждения в сложных системах чаще всего является не флуоресценция, а безызлучательная релаксация (так называемая *внутренняя конверсия*), которая вообще невозможна в адиабатическом приближении. Физическая причина безызлучательной релаксации состоит в том, что, фактически, изменение электронной волновой функции все-таки сказывается на движениях ядер. В результате появляется ненулевая вероятность перехода из синглетно-возбужденного состояния на ближайший высокий колебательный подуровень основного состояния. Такая вероятность тем выше, чем

выше плотность колебательных подуровней молекулы (а значит, чем больше ангармонизм или чем сложнее молекула). Межмолекулярные взаимодействия, характерные для конденсированных сред, также увеличивают вероятность такого перехода. (Правда, для простых молекул в газовой фазе вероятность внутренней конверсии может оказаться пренебрежимо малой.)

Колебательная релаксация. Возбужденные колебательные состояния могут возникать не только при внутренней конверсии, но и при прямом резонансном возбуждении колебательных переходов инфракрасным излучением. Как уже отмечалось, в сложных молекулах имеет место существенный ангармонизм колебаний, связанный с отклонением потенциала межатомных сил от гармонического. Это обусловлено связью между различными осцилляторами (а каждую химическую связь можно трактовать как осциллятор из двух атомов) в сложной молекуле. Следовательно, при возбуждении колебаний некоторого избранного осциллятора фактически происходит возбуждение всех, связанных с ним.

Продолжаясь далее по молекуле, процесс приводит к так называемой *термализации* возбуждения, т.е. энергия возбуждения *равновесно* распределяется по всем степеням свободы молекулы, что означает просто нагрев. Скорость колебательной релаксации в сложных молекулах, из-за большого числа связей между осцилляторами, обычно оказывается очень высока (10^{12} с^{-1}).

Фотохимическая релаксация. Подчеркнем, что в каждом из указанных состояний (кроме основного) оказывается возможным еще и фотохимический канал релаксации, связанный с изменением химической структуры молекулы, который подробнее рассмотрим ниже.

2.3. Процессы переноса энергии

До сих пор речь шла только о процессах внутримолекулярной релаксации возбужденных состояний. Однако в большинстве практических задач приходится иметь дело со смесью различных химических соединений. Особенно это важно для биологических сред, имеющих очень сложный химический состав. Но влияет ли присутствие других соединений на процессы релаксации электронного

возбуждения? Как показали эксперименты, да. Так, если в смеси (растворе или твердой матрице) мы возбуждаем электронные состояния молекул одного вещества, то довольно часто регистрируется также и люминесценция другого вещества. В других случаях оказывается, что добавление другого вещества в раствор приводит к тушению люминесценции или приостановке фотохимической реакции. Каковы физические механизмы этих явлений?

Процессы переноса возбуждения активно исследовались в 60 – 70 годы и на сегодняшний день хорошо изучены. Подробности можно найти, например, в многотомном труде Теренина «Фотоника молекул красителей» и во многих обзорах. Приведем лишь очень краткий перечень соответствующих механизмов.

Тривиальный перенос энергии. Простейшим объяснением эффектов переноса возбуждения, как можно предположить, является перепоглощение: первоначально возбужденная молекула испускает квант света, который поглощается другой молекулой. Это – действительно возможный *тривиальный* механизм. Характерная длина пролета фотона, очевидно, будет определяться коэффициентом поглощения (по закону Ламберта – Бэра), т.е. концентрацией поглощающих веществ.

Однако изучение концентрационных зависимостей люминесценции показало, что в очень многих случаях перенос возбуждения происходит на большие расстояния, значительно превышающие любые возможные расстояния для процесса перепоглощения. Значит, должны существовать другие механизмы переноса энергии, очевидно, безызлучательного типа. Каковы эти механизмы?

В общем случае *перенос энергии* представляет собой явление передачи энергии возбуждения от одной молекулы к другой или от одной химической группы в составе данной молекулы к другой группе. Но если перенос *колебательной и вращательной энергии* между молекулами очень хорошо объясняется на основе просто передачи квантованного импульса, то для объяснения *переноса электронной энергии* требуются дополнительные теоретические построения. В самой общей форме перенос электронной энергии можно представить следующей схемой:



где D – молекула донора; A – акцептор; звездочкой отмечено электронное возбуждение. В этом уравнении предполагается, что в некоторый начальный момент электронное возбуждение связано с D , а в какой-то более поздний момент оно оказывается локализованным только на A .

Безызлучательный перенос возбуждения включает одновременное устранение возбуждения донора и возбуждение акцептора, которое требует непосредственного взаимодействия между D и A и существования перехода малой энергии между этими состояниями. В зависимости от природы взаимодействий между донором и акцептором были предложены различные механизмы, позволяющие объяснить явление безызлучательного переноса энергии.

Индуктивно-резонансный (ферстеровский) перенос. Ферстеровский перенос энергии – действующий на относительно больших расстояниях способ передачи электронного возбуждения, который имеет место, когда расстояние между донором и акцептором в несколько раз превышает сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов. Очевидно, на таком расстоянии существенны только электростатические силы, а эффекты электронного обмена пренебрежимо малы. Электростатическая часть гамильтониана взаимодействия в общем случае включает в себя члены

$$H \approx 1/r^3 + 1/r^4 + 1/r^5 + \dots \quad (2.4)$$

Первый член в этом выражении описывает диполь-дипольные взаимодействия, второй член – диполь-квадрупольные взаимодействия и т.д. Для разрешенных переходов диполь-дипольное взаимодействие преобладает. (Запрещенные процессы переноса энергии могут определяться диполь-квадрупольным взаимодействием или процессами более высокого порядка.)

Суть механизма резонансного переноса состоит в следующем. Молекула донора и молекула акцептора находятся во взаимодействии за счет своих дипольных моментов. Возбуждение донора – изменение его дипольного момента возмущает молекулу акцептора (в классическом смысле – наводит или индуцирует ее дипольный момент). В соответствии с квантовой механикой, это означает ненулевую вероятность перехода акцептора в возбужденное состояние. Очевидно, эта вероятность тем выше, чем меньше энергетиче-

ский зазор между возбужденными состояниями донора и акцептора. Поэтому механизм называется резонансным.

Теория такого переноса была развита Фёрстером. Итогом стал количественный подход, который основан на использовании экспериментально определяемых параметров для оценки скорости резонансного переноса энергии, обусловленного диполь-дипольными взаимодействиями в пределах отдельной пары донора и акцептора. Приведем лишь практически полезную формулу Ферстера:

$$k_F = \frac{k_0 \chi^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty f_D(\nu) f_A(\nu) \frac{1}{\nu^4} d\nu, \quad (2.5)$$

где k_F – константа скорости индуктивно-резонансного переноса энергии; k_0 – константа, равная $9 \cdot 10^{25}$; R – расстояние между донором и акцептором; χ^2 – ориентационный множитель, который обычно принимают равным $2/3$ для статистического распределения D и A ; ϕ_D – квантовый выход эмиссии донора; n – показатель преломления растворителя; τ_D – среднее время жизни возбужденного состояния донора; $f_D(\nu)$ – нормированное спектральное распределение испускания донора; $f_A(\nu)$ – коэффициент экстинкции (т.е. поглощения, нормированного на концентрацию) акцептора, как функция частоты света. Если ввести критическое расстояние R_0 как расстояние между донором и акцептором, при котором вероятность переноса энергии составляет $1/2$, то получим *средний радиус индуктивно-резонансного переноса энергии*

$$R_0 = \frac{k_0 \chi^2 \phi_D}{n^4} \int_0^\infty f_D(\nu) f_A(\nu) \frac{1}{\nu^4} d\nu. \quad (2.6)$$

При высоких коэффициентах поглощения акцептора (порядка 10^4) и существенном перекрытии спектров, а также при величине выхода эмиссии донора в интервале от 0,1 до 1 получаются значения R_0 равные 5 – 10 нм. Эти значения экспериментально подтверждены.

Интересно, что эффективный перенос энергии по Ферстеру возникает только при существенном перекрытии спектров эмиссии донора и поглощения акцептора, точно так же как и для тривиаль-

ного переноса – *перепоглощения*, т.е. для случая, когда сначала донор излучает, а затем акцептор поглощает.

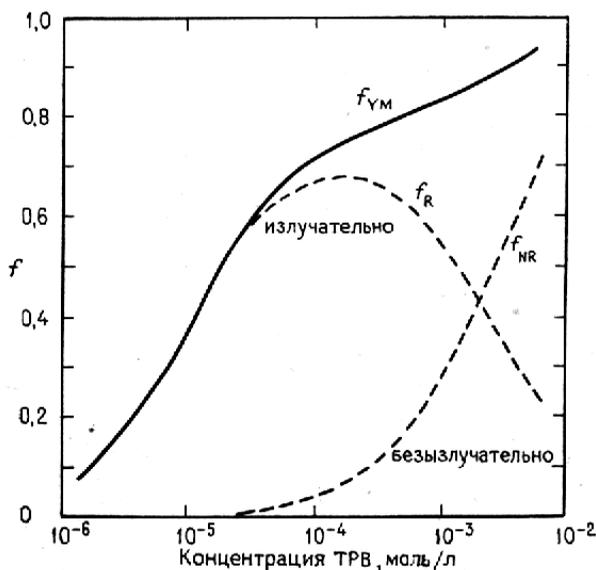


Рис. 2.4. Экспериментальное различие перепоглощения (излучательный механизм) и индуктивно-резонансного (безызлучательного) переноса. Синглет-синглетный перенос энергии от *n*-терфенила ($2,17 \cdot 10^{-2}$ М) к тетрафенилбутаднену (ТРВ) в толуольных растворах. f – квантовая эффективность переноса энергии как функция концентрации. Толщина кюветы с раствором 13 нм (рисунок из книги [4])

Возникает вопрос: как в эксперименте различить эти два механизма? Во-первых, в достаточно разбавленных растворах для многих хромофоров (т.е. химических групп) перепоглощением можно пренебречь. Если же рассматриваются концентрированные растворы с высокими значениями коэффициента поглощения, то тривиальный перенос дает существенный вклад и его необходимо принимать во внимание. Как можно видеть из рис. 2.4, наличие тривиального переноса обычно обнаруживается по зависимости спектра испускания от длины оптического пути в образце или от концентрации раствора. Сильное перекрытие спектров испускания донора и поглощения акцептора очень существенно для данного ме-

ханизма переноса. Однако в некоторых случаях и для хромофоров со слабым перекрытием все еще обнаруживается резонансный перенос энергии, если квантовый выход флуоресценции донора так велик, что перенос энергии может конкурировать с другими процессами дезактивации возбужденного состояния. Запрещенные переходы донора вовсе не исключают наблюдение переноса электронной энергии по этому механизму. Однако если переход запрещен в акцепторе, то механизм всегда предсказывает отсутствие переноса энергии.

Обменный перенос энергии. Другой важный механизм безызлучательного переноса энергии представляет собой обмен электронным возбуждением, когда донор и акцептор сближаются настолько, что их электронные облака перекрываются. В этом случае в области перекрытия электроны становятся неразличимыми, так что возбужденный электрон молекулы D^* может также принадлежать A .

Поскольку плотности электронных облаков (квадрат волновых функций) быстро снижаются по мере удаления D^* и A , обменное взаимодействие действует лишь на очень малых расстояниях. Приведем выражение для константы скорости обменного переноса энергии:

$$k_X = \frac{2\pi Z^2}{\hbar^4} \int_0^\infty f_D(v) f_A(v) dv, \quad (2.7)$$

где

$$Z^2 = K^2 \exp(-2R / a_B).$$

В этом выражении K – константа, имеющая размерность энергии; a_B – эффективный средний борковский радиус; f_D и f_A – спектральные функции испускания донора и поглощения акцептора; R – расстояние между донором и акцептором. Очевидно, что константа скорости в этом случае сильнее зависит от расстояния, чем при ферстеровском переносе.

Поскольку электронные облака перекрываются, то полный спин системы определяется квантово-механическим правилом сложения моментов: если S_A и S_D – начальные спиновые квантовые числа акцептора и донора соответственно, то полные спиновые кванто-

вые числа образующейся системы должны принимать одно из следующих значений:

$$|S_A + S_D|, |S_A + S_D - 1|, \dots, |S_A - S_D|. \quad (2.8)$$

Это вносит ограничения, которые и определяются в эксперименте. Так, в силу этого правила, при обменном взаимодействии могут происходить синглет-синглетные и триплет-триплетные переносы энергии. Заметим, что триплет-триплетный перенос не может осуществляться по индуктивно-резонансному механизму, поскольку он включает запрещенный переход в акцепторе. Однако триплет-триплетный перенос возможен по обменному механизму, поскольку запрещенность перехода в акцепторе компенсируется длительным временем жизни донора. Это весьма важный процесс, используемый для определения мультиплетности возбужденных состояний.

Экцимеры и эксиплексы. Еще один канал межмолекулярной релаксации – образование эксиплексов или эксимеров. *Эксиплексом* называется комплекс из (обычно) двух молекул, который связан и устойчив только в возбужденном состоянии и быстро распадается в основном (от англ. *excited complex*). *Эксимерами* называют эксиплексы из одинаковых молекул. В эксперименте образование эксимеров и эксиплексов обычно легко обнаружить по появлению флуоресценции, сильно (на 30 – 100 нм) смещенной в красную сторону, т.е. в спектральную область, где нет ни полос поглощения, ни люминесценции ни у одного из образующих комплекс веществ. Причина такого эффекта понятна: возбужденное электронное состояние при образовании комплекса пространственно перераспределяется так, что принадлежит уже двум молекулам. Это означает, что потенциальная яма, в которой находится возбужденный электрон (электроны) становится значительно шире. По принципам квантовой механики, это значит, что расстояние между электронными уровнями становится меньше. В результате флуоресценция оказывается в области значительно более низких энергий (частот).

Тушение эксиплексами. Резонансный и обменный механизмы переноса энергии требуют, чтобы между спектром эмиссии донора и спектром поглощения акцептора было некоторое перекрытие. Из приведенных выше выражений ясно, что в противном случае,

когда интеграл перекрывания равен нулю, скорость переноса энергии тоже будет равна нулю. Имеется, однако, множество примеров межмолекулярной дезактивации электронных возбуждений, которые невозможно объяснить на основе изложенных выше классических теорий. Обычно это наблюдается, когда отсутствуют достаточно низко лежащие возбужденные состояния донора и акцептора. Примером может быть тушение флуоресценции ароматических (т.е. содержащих бензольную группу) углеводородов диенами (углеводородами с двойными связями). В этих системах перекрывание спектров испускания донора и поглощения акцептора нулевое. Предполагается, что между возбужденной молекулой тушителя и акцептором образуется комплекс, или эксиплекс, который затем претерпевает быстрый дезактивационный процесс.

Концентрационное тушение в жидких растворах. В жидкостях молекулы любых растворенных веществ обладают определенной подвижностью. Как следствие, молекулярные столкновения могут приводить к дезактивации возбужденных состояний даже в отсутствие перекрывания спектров, причем результатом такой дезактивации будет просто релаксация в тепло. Понятно, что при увеличении концентрации молекул с большим сечением столкновения это приводит к тушению люминесценции. Такое – *концентрационное* – тушение подчиняется формуле Штерна – Фольмера

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = 1 + k_q \tau [A], \quad (2.9)$$

где φ_0 и φ – квантовые выходы процесса в отсутствие и в присутствии тушителя A соответственно, а τ – время жизни донора в отсутствие акцептора, $[A]$ – концентрация молекул A , k_q – скорость бимолекулярного тушения (число дезактивирующих столкновений). Соответствие уравнению Штерна – Фольмера обычно считают доказательством механизма, в котором имеется конкуренция за дезактивацию донора между бимолекулярным процессом тушения, таким как перенос энергии, и мономолекулярным процессом, таким как испускание или внутренняя конверсия. График зависимости φ_0/φ от $[A]$ представляет собой прямую с наклоном, равным $k_q\tau$, что позволяет оценить любую из этих величин, если другую можно определить независимым способом.

Если для данной возбужденной частицы возможны различные конкурирующие пути дезактивации, то графики Штерна – Фольмера для каждого из конкурирующих процессов должны иметь одинаковый наклон. Отклонения от линейности в этих координатах с ростом концентрации акцептора часто используют для определения относительного вклада в фотохимическую реакцию различных электронно-возбужденных состояний. В растворе верхний предел значений k_q (бимолекулярной константы скорости тушения) соответствует диффузионно-контролируемому тушению, при котором перенос энергии происходит *при всяком* столкновении молекул донора и акцептора. Для диффузионно-контролируемых реакций выполняется приближенное соотношение

$$k_q = \frac{8RT}{3000\eta}, \quad (2.10)$$

где R – универсальная газовая постоянная, а η – вязкость растворителя в единицах одной системы. Для типичных органических растворителей при комнатной температуре k_q имеют порядок 10^9 – 10^{10} л/(моль · с). При вязкостях до 10^7 Пз триплет-триплетный перенос энергии примерно соответствует диффузионному пределу, причем скорость обратно пропорциональна вязкости при условии, что энергия донора превышает энергию акцептора. Соблюдение этого требования необходимо для того, чтобы перенос энергии от донора к акцептору не обращался за счет простого теплового возбуждения.

Концентрационное тушение и перенос энергии в твердых матрицах. Перенос энергии и тушение может происходить и в твердых растворах, когда диффузия молекул отсутствует. Он осуществляется также и при таких комбинациях донора и акцептора, в которых их положения не могут изменяться вследствие того, что они оба связаны с жесткой молекулой. В этом случае уравнение Штерна – Фольмера, выведенное для случая столкновений между донором и акцептором, уже не имеет силы, и используется т.н. *уравнение Перрена*. При выводе этого уравнения предполагается, что вокруг донора имеется сферическая область эффективного тушения радиуса R . Если молекула тушителя попадает внутрь этой сферы, то возбужденное состояние донора дезактивируется с еди-

ничной эффективностью. Однако если молекула тушителя находится вне сферы тушения, она вообще не реагирует с донором. Предполагается также, что ни донор, ни акцептор не могут менять свое место в пространстве за время жизни возбужденного состояния донора. Модель Перрена приводит к следующей формуле:

$$\ln\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right) = VN[A], \quad (2.11)$$

где Φ_0 и Φ – квантовые выходы испускания донора в отсутствие и в присутствии акцептора соответственно; V – объем активной сферы; N – число Авогадро; $[A]$ – концентрация тушителя. График зависимости $\ln(\Phi_0/\Phi)$ от $[Q]$ дает NV , и, следовательно, можно непосредственно определить V . Удобнее, однако, пользоваться радиусом

$$R = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 6,5[Q]^{\frac{1}{3}}, \quad (2.12)$$

где R – радиус активной сферы, Å; $[Q]$ – концентрация тушителя, моль/л. Из этого соотношения очевидно, что для попадания молекулы тушителя в каждую активную сферу необходима сравнительно высокая концентрация тушителя. Например, при концентрации 1 моль/л среднее расстояние составляет 6,5 Å. При концентрации 0,1 моль/л это расстояние возрастает уже до 14 Å, а при 0,01 моль/л расстояние составляет 30,2 Å.

Перенос энергии в полимерах. Перенос энергии в полимерных системах представляет особый интерес в связи с их биологическим значением. Длинная цепь и конформационная гибкость полимера обуславливают сближение хромофоров – доноров и акцепторов в одной полимерной цепи даже в разбавленных растворах. Близость хромофоров может привести к взаимодействию между ними и обеспечить перенос энергии по любому из описанных ранее механизмов. Это, в свою очередь, придает полимерам необычные фотофизические и фотохимические свойства. Например, энергия может мигрировать от одного хромофора к другому по механизму энергетического обмена, или же энергия, сосредоточенная в хромофорной группе, может быть захвачена другой молекулой туши-

теля, находящейся в той же цепи. Эти процессы внутримолекулярного переноса энергии представляют значительный теоретический и практический интерес.

Итак, рассмотрели основные механизмы переноса энергии, поскольку их необходимо учитывать при моделировании процессов взаимодействия лазерного излучения со сложными органическими системами. Ясно, что это особенно важно для случая взаимодействия излучения с биологическими объектами.

2.4. Универсальная диаграмма состояний

Обобщая изложенное, приходим к довольно простой диаграмме основных процессов в молекуле, протекающих при резонансном воздействии света, которая уже была показана на рис. 2.3. Достоинством такой диаграммы является определенная универсальность: она справедлива для большинства органических молекул, в том числе, в конденсированных средах. Величины скоростей изображенных процессов для конкретных молекул обычно можно определить из эксперимента методами спектроскопии. Но если эти данные неизвестны, то приведенными величинами можно пользоваться для оценок по порядку величины. Конечно, при этом нельзя забывать, что это только приближенная модель и соответствующие величины для конкретных молекул могут сильно отличаться от указанных. Вместе с тем, данная диаграмма является общеупотребительной именно потому, что в большинстве случаев позволяет приходиться к правильным результатам. В фотохимии такую диаграмму иногда называют *диаграммой Яблонского*.

Запишем теперь кинетические уравнения только для нижних трех состояний приведенной универсальной диаграммы сложной молекулы:

$$\begin{cases} \frac{dS_0}{dt} = K_f S_1 + K_{ic} S_1 + K_p T_0 - \sigma q(t) S_0; \\ \frac{dS_1}{dt} = -K_f S_1 - K_{ic} S_1 - K_{isc} S_1 + \sigma q(t) S_0; \\ \frac{dT_0}{dt} = K_{isc} S_1 - K_p T_0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Для простоты здесь не были введены фотохимическая релаксация, перенос энергии и двухквантовое возбуждение S_2 , изображенные на рис. 2.3. Их введение, очевидно, не представляет труда. Подчеркнем, что такая модель молекулы оказывается достаточной для анализа большинства задач лазерной модификации химической структуры.

Таблица 3

**Примерные скорости процессов релаксации
в сложной органической молекуле**

Процесс	Скорость, с ⁻¹
Флуоресценция	$10^8 \dots 10^9$
Внутренняя конверсия	$10^9 \dots 10^{11}$
Интеркомбинационная конверсия	$10^7 \dots 10^9$
Фосфоресценция	$10^0 \dots 10^6$
Колебательная релаксация	$10^{10} \dots 10^{12}$

Контрольные вопросы

1. Какие виды движения в молекулах возбуждаются электромагнитным излучением в каждом спектральном диапазоне (рентген, ВУФ, УФ, видимый, ИК и СВЧ)?
2. В чем суть принципа Борна – Оппенгеймера и всегда ли он справедлив?
3. Каковы механизмы внутримолекулярных процессов безызлучательной релаксации (внутренней и интеркомбинационной конверсии)?
4. Каковы механизмы межмолекулярной релаксации (ферстеровский и обменный переносы)?
5. Какое взаимодействие частично снимает запрет на интеркомбинационные переходы и почему?

Глава 3. ОДНОКВАНТОВЫЕ ПРОЦЕССЫ. ФОТОХИМИЯ

Еще раз напомним основную цель в области лазерной фотофизики и фотохимии молекул: научиться управлять химической структурой вещества при помощи электромагнитного излучения. Для этого необходимо, прежде всего, научиться *селективно (т.е. избирательно) вызывать диссоциацию* (разрыв) заданных химических связей так, чтобы в результате рекомбинации образующихся радикалов (т.е. восстановления связей) получилось новое вещество. Возможно ли это? Успех лазерной фотохимии в газовой фазе позволяет ответить утвердительно. Однако на сегодняшний день попытки применить методы, столь успешные в газовой фазе, к конденсированным средам оказались в большинстве своем неудачными. Попробуем разобраться в причинах такого положения.

Начнем с рассмотрения простой идеи: поглощение одного кванта света (например, с возбуждением электронного перехода) всегда селективно, т.е. поглощение происходит всегда на переходах электронов выбранной химической связи. Тогда, меняя длину волны света, можно выбирать нужный переход. Это поглощение может, в принципе, вызвать химические изменения в молекуле. Отчего они зависят и можно ли как-то влиять на эти процессы?

Прежде всего, следует выделить случай *резонансного возбуждения*. Резонансным называется возбуждение атомной или молекулярной системы, при котором энергия кванта света точно (или почти точно) равна разнице между энергиями каких-то двух квантовых состояний. В эксперименте это означает, что линия генерации лазера, как говорят, попадает в полосу поглощения молекулы, т.е. вещество непрозрачно для излучения. Как будет показано дальше, возбуждение молекулярных состояний возможно и в случае отсутствия резонанса, т.е. когда вещество прозрачно для излучения данной длины волны.

Чтобы понять, в каких случаях происходит диссоциация связи, воспользуемся известными сведениями из химии и молекулярной физики.

Химическая связь. Напомним, что в химической связи обычно участвуют лишь электроны внешних атомных оболочек. Эти электроны называются валентными. Молекулярные электронные состояния (или молекулярные орбитали), как правило (для связывающего случая), обусловлены делокализацией валентных электронов между атомами, иначе говоря, пространственным перераспределением волновой функции электрона в окрестности сразу двух (и более) атомов. Форма такого перераспределения и определяет тип химической связи.

Молекулярные орбитали разделяются на два типа: связывающие и несвязывающие. При возбуждении в несвязывающую орбиталь происходит диссоциация (разрыв) химической связи (если только связь не является кратной, т.е. двойной или тройной). Различают следующие типы химической связи (и, соответственно, орбитали): σ -связь – два атомных s -электрона или один s - и один p -электрон, волновые функции которых пространственно перекрываются в одной области, π -связь – два p -электрона, имеющие две пространственные области перекрытия, а также n – несвязывающую орбиталь. Символы p и s здесь означают одноэлектронное состояние электрона одного атома, π и σ – молекулярные двухэлектронные состояния. Примеры условных пространственных форм молекулярных орбиталей приведены на рис. 3.1. Энергетические уровни на этом рисунке соответствуют лестнице только двухэлектронных состояний. В случае резонанса – совпадения энергии кванта света разнице в энергиях состояний – происходит поглощение света, вызывающее переход из нижнего, первоначально заселенного состояния, в верхнее, первоначально свободное. Понятно, как можно решить задачу разрыва связи: возбудить молекулу в состояние, отвечающее разорванной связи. Но такое состояние должно присутствовать в спектре молекулы.

Пример спектра молекулярного поглощения уже был приведен на рис. 2.1. Вместо узких линий, как в атомах, молекулы обладают широкими полосами поглощения. Напомним, это связано с большим числом колебательных подуровней каждого электронного состояния. Как можно заметить, в видимом и ближнем УФ-диапазоне, доступном большинству лазеров, практически отсутствуют полосы поглощения предельных (т.е. не кратных) связей типа

C–H, C–C, O–H. Характерные энергии переходов в первое возбужденное состояние в таких предельных связях лежат в области длин волн короче 200 нм (на границе вакуумного ультрафиолета). Поглощение же в видимом и ближнем УФ-диапазоне обычно обусловлено переходами в орбиталях непредельных (содержащих двойные связи или ароматических – бензольных) углеводов.

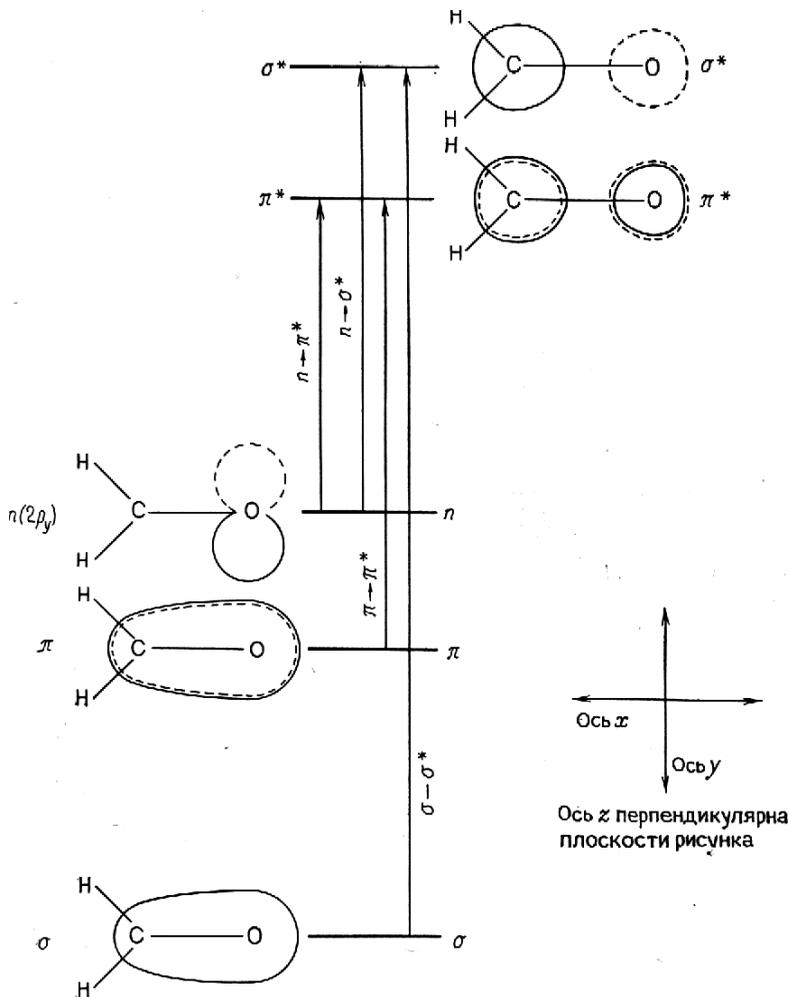


Рис. 3.1. Пример молекулярные орбитали формальдегида [4]

Связывающие и разлетные состояния. Какие же состояния в спектре будут соответствовать разорванной химической связи? Молекулярная химическая связь, по сравнению с атомом, обладает еще одной степенью свободы: межатомным расстоянием. Поэтому энергия каждой молекулярной орбитали будет зависеть от этого межатомного расстояния, т.е. будет функцией $E(R)$. Эти функции, как и состояния, называемые *молекулярными термами*, оказываются различными для связывающих и несвязывающих (т.е. разлетных) орбиталей (рис. 3.2). Именно эта функция оказывается тем потенциалом, который определяет колебательные состояния данной атомной подсистемы. На рис. 3.2 справа приведен условный спектр поглощения, колебательные подуровни выделены тонкими линиями. Как можно видеть, для связывающего состояния функция терма имеет минимум, для разлетного – нет.

Итак, какие состояния являются разлетными, т.е. такими, в которых происходит диссоциация (разрыв) химической связи? Как правило, для конкретного химического соединения такого рода сведения относятся к справочным данным. Можно предсказать наличие разлетного состояния, решая соответствующую квантово-механическую задачу. Обычно такой расчет для сложных молекул трудно провести даже численно, поэтому существует целый ряд упрощенных методов расчета, составляющих предмет т.н. квантовой химии. (В эксперименте же в наличии разлетного состояния обычно убеждаются, регистрируя каким-либо образом продукты диссоциации.) В настоящее время существует ряд неплохих пакетов программ для квантовохимических расчетов (*ChemOffice* и т.п.).

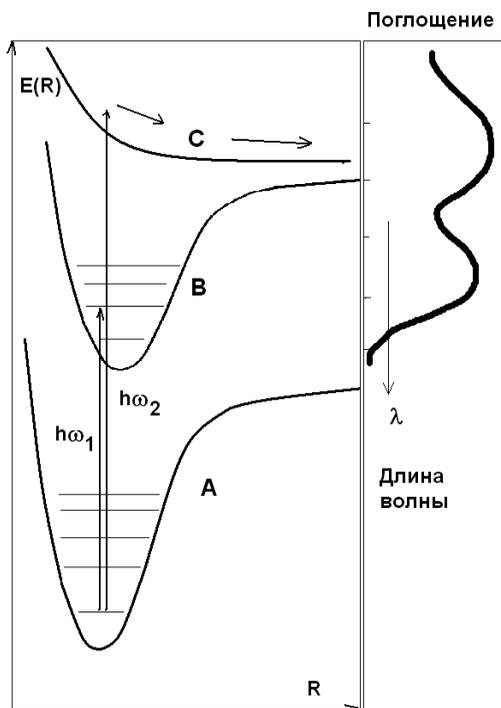
Возбуждение в разлетный терм, в принципе, решает задачу избирательной диссоциации химической связи. Однако следует заметить, что, например, все состояния, соответствующие полосам поглощения на рис. 2.1, являются устойчивыми. Состояния органических молекул в видимой и даже УФ-области спектра, как правило, являются устойчивыми (исключения очень редки).

Характерной ошибкой является распространенное представление о том, что если энергия кванта света превышает энергию химической связи, то поглощение кванта неизбежно должно вызывать разрыв химической связи. Действительно, например, энергия кванта для света с длиной волны ~ 250 нм (рис. 3.2) составляет

около 4 эВ, тогда как энергии связей (С–Н, С–С и др.) в органических соединениях обычно $\sim 1 - 3$ эВ. Однако диссоциации связи еще не происходит. Это связано с тем, что, во-первых, понятие «энергия связи» вводят как разницу в энергии связанного и диссоциированного состояния. Очевидно, что между ними может существовать энергетический (активационный) барьер. Во-вторых, энергии активации разрыва связей вводят по отношению к чисто тепловому процессу диссоциации, (предполагающему закон Аррениуса для вероятности диссоциации, см. ниже). Очевидно, при тепловом разрыве связи еще нет возбуждения вышележащего электронного состояния и наблюдаемый активационный барьер относится к основному состоянию.

Очевидно, что тот же самый барьер может существовать и в возбужденном электронном состоянии, если оно устойчиво, так что сам факт электронного возбуждения совсем не означает преодоления активационного барьера.

Рис. 3.2. Одноквантовое возбуждение: $\hbar\omega_1$ – связывающего состояния *B*; $\hbar\omega_2$ – разлетного состояния *C*. Справа – формальный спектр поглощения



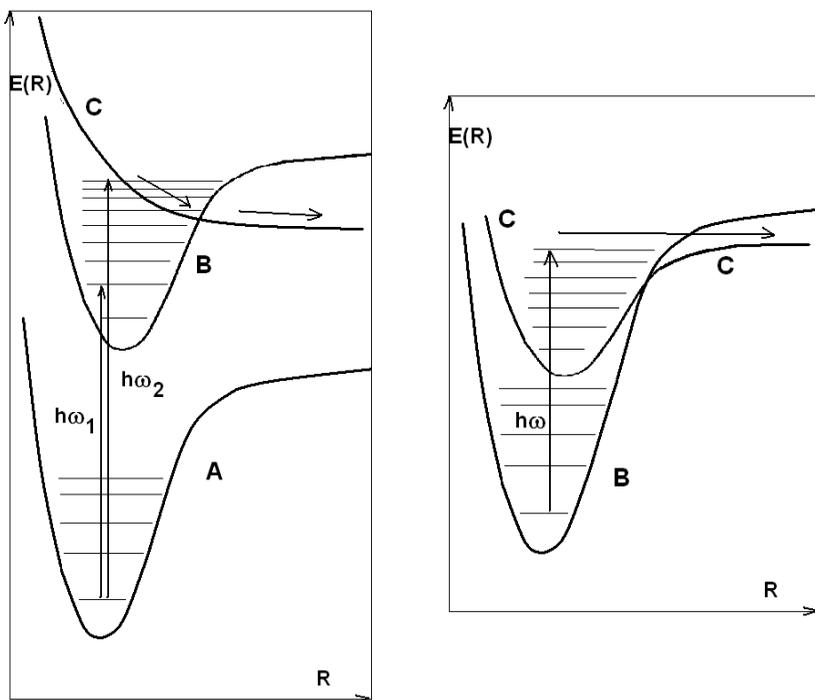


Рис. 3.3. Преддиссоциация

Преддиссоциация. Существует целая область науки, называемая *фотохимией*, изучающая химические изменения в веществе под действием света ближнего УФ и видимого диапазона.

Каким же образом эти изменения происходят, если нет прямого возбуждения разлетного терма? Оказывается, все-таки возможно вызвать диссоциацию связи при возбуждении даже устойчивого электронного состояния. Процесс, приводящий к этому, называется *преддиссоциацией*. Если устойчивый электронный терм (напомним, что термом называется функция зависимости энергии квантового состояния от межатомного расстояния) имеет на некотором межатомном расстоянии пересечение с вышележащим разлетным термом, то, конечно, возможен переход на этот разлетный терм и, следовательно, диссоциация (рис. 3.3). Даже если пересекаются два устойчивых терма, то все равно возникает ситуация, при которой молекулы, возбужденные в устойчивое состояние *B* могут оказаться выше уровня диссоциации устойчивого терма *C*.

Такая ситуация нередка в сложных органических молекулах. Ясно, что этот процесс требует некоторого колебательного возбуждения и потому выход такого процесса увеличивается с ростом температуры. Однако очевидно, что вероятность такого процесса невелика (квантовый выход обычно $< 10^{-3}$) и требуются большие дозы облучения. (Так обычно и происходит в фотохимии.)

Итак, обычная одноквантовая фотохимия решает поставленную задачу – избирательной диссоциации химических связей – лишь в отдельных случаях, определяемых характеристиками молекул (наличие низколежащего разлетного состояния, наличие пересечения термов). Понятно, что основной мерой воздействия излучения в линейной фотохимии является *доза*, а *интенсивность* важна лишь для более быстрого набора нужных доз облучения. Заметим, что пока мы рассматривали процессы, протекающие при относительно низких интенсивностях излучения (менее кВт/см^2), характерных для нелазерных источников. В конденсированных средах, где, как указывалось, скорости релаксации возбужденных состояний обычно очень высоки, это приводит к очень малым квантовым выходам такой модификации химической структуры и, как следствие, необходимости больших доз облучения.

Как увидим ниже, ситуация кардинально меняется в случае воздействия интенсивного резонансного лазерного излучения. Это связано с появлением *нелинейных по интенсивности* фотопроцессов.

Контрольные вопросы

1. При каких условиях электромагнитное излучение может вызвать диссоциацию (разрыв) химической связи в молекуле?
2. Каковы физические механизмы преддиссоциации?
3. Почему обычно не происходит разрыва химической связи даже при резонансном возбуждении светом, энергия кванта которого больше энергии химической связи?
4. Как вероятность преддиссоциации должна зависеть от температуры?
5. Как зависит квантовый выход линейного (одноквантового) процесса диссоциации связи от интенсивности света при фиксированной дозе облучения?

Глава 4. НЕЛИНЕЙНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ

Выше рассматривались линейные по интенсивности излучения процессы, приводящие к химической модификации вещества – диссоциация и преддиссоциация. Но сейчас лазерная техника, как известно, позволяет получать высокоинтенсивные потоки монохроматического излучения. Что произойдет при увеличении интенсивности излучения? Оказалось, что при высоких интенсивностях лазерного излучения начинают проявляться *нелинейные процессы*, открывающие совершенно новые возможности для управления химической структурой молекул.

Идею простейшей нелинейной диссоциации химических связей можно изложить следующим образом. Пусть лазерное излучение находится в резонансе по длине волны с энергией перехода из основного S_0 в первое синглетное возбужденное состояние S_1 молекулы (см. диаграмму сложной молекулы рис. 2.3). Тогда это состояние S_1 дезактивируется со скоростью K , равной суммарной скорости всех процессов релаксации из этого состояния, а накачивается со скоростью σI , где I – интенсивность лазерного излучения. Что произойдет, если увеличим интенсивность I и скорость накачки будет превышать скорость релаксации? Согласно кинетическим уравнениям, населенность S_1 будет расти (так как $dS_1/dt > 0$). Максимально возможная населенность S_1 равна единице; в этом случае все молекулы находятся в возбужденном состоянии. Тогда излучение, резонансное этому переходу уже перестает поглощаться, т.е. наступает *просветление* образца. Это называется *насыщением* перехода. Но теперь вещество может поглощать излучение, которое резонансно второму переходу $S_1 - S_2$. Добавив излучение второй ступени, т.е. резонансное второму переходу, мы будем заселять уже состояние S_2 . (Аналогично возможно заселение третьего и др. высоколежащих состояний.) Вероятность заселения каждого (первого и второго) состояния пропорциональна интенсивности $w_1 \sim I$ и $w_2 \sim I$, очевидно, вероятность всего процесса $S_1 - S_2$ будет равна

произведению вероятности первого и вероятности второго процесса $w = w_1 w_2 \sim I^2$, т.е. пропорциональна произведению интенсивностей. Иначе говоря, вероятность такого двухступенчатого возбуждения уже *нелинейна (квадратична)* по интенсивности.

Сразу ясно, что селективность (избирательность) такого нелинейного возбуждения высоколежащих состояний значительно выше, чем у линейных методов. Действительно, молекула должна оказаться в резонансе *сразу для двух ступеней* излучения. Если в смеси у молекул разного химического сорта есть перекрывающиеся полосы поглощения, то перекрытие сразу в двух переходах маловероятно. Тем самым, фактически получаем возможность возбуждать строго молекулы заданного сорта, не затрагивая остальные.

Кроме того, возможность диссоциировать молекулу излучением становится почти универсальной. Как показывает квантовая химия, у большинства органических молекул имеется большое число высоколежащих разлетных состояний. Наиболее быстрый процесс релаксации в сложной молекуле – внутренняя конверсия, т.е. безызлучательный переход в состояние, лежащее ниже. Поэтому, после возбуждения в достаточно высоколежащее устойчивое состояние, в процессе релаксации вниз по лестнице состояний, молекула с высокой вероятностью попадет в разлетный терм. Таким образом, мы имеем почти универсальный метод селективной нелинейной диссоциации молекул.

Другая возможность, также приводящая, в конечном итоге, к химической модификации – *нелинейная лазерная фотоионизация*. Ионы, как известно, обычно обладают довольно высокой реакционной способностью. Выбирая соответствующий химический процесс рекомбинации ионов, можно также получить избирательный метод химической модификации.

Процессы, описанные выше (последовательное резонансное возбуждение через промежуточные квантовые состояния), обычно называют *многоступенчатыми*. Однако как выяснилось, если просто увеличивать интенсивность излучения, *нерезонансного* никакому переходу, то, начиная с некоторой интенсивности, тоже наблюдается поглощение света в среде. Такие процессы, также нелинейные по своей природе, получили название *многофотонных*. Какими механизмами вызывается многофотонное поглощение? Какова селективность этих процессов? Ответы на все эти вопросы будут даны ниже.

4.1. Многоступенчатые процессы

Следуя Летохову [5, 6], рассмотрим вначале *многоступенчатое резонансное возбуждение многоуровневой системы*. Итак, в основе нелинейной селективной диссоциации лежит идея резонансного возбуждения молекулы в высоколежащее состояние за счет последовательного поглощения нескольких квантов света. В реальных молекулах всегда имеется большое число квантовых уровней. Тогда с помощью многочастотного лазерного излучения, такого, что каждая из частот находится в резонансе с каким-то переходом, мы последовательно возбуждаем многоуровневую квантовую систему по лестнице уровней вплоть до состояний вблизи границы ионизации. Естественно, нашей задачей теперь является нахождение условий, обеспечивающих максимальную вероятность возбуждения атома или молекулы в это конечное высоколежащее состояние f .

Здесь возможны два варианта. Рассмотрим простую модель многоуровневой системы, показанную на рис. 4.1. Пусть система облучается одновременно несколькими (на схеме – тремя) лазерными импульсами на соответствующих резонансных частотах ω_{kn} с одинаковой длительностью $\tau_{\text{имп}}$.

В первом варианте, если длительность лазерных импульсов $\tau_{\text{имп}}$ короче времени релаксации $T^{(k)}$ заселенности любого из промежуточных квантовых уровней k :

$$\tau_{\text{имп}} \ll T^{(k)}, \quad k = i, \dots, f, \quad (4.1)$$

то все, что необходимо для эффективного возбуждения, – достигнуть такой плотности энергии лазерного импульса $\Phi(\omega_{kn})$ на частоте перехода ω_{kn} , чтобы обеспечить насыщение поглощения, т.е. должно выполняться следующее условие:

$$\Phi(\omega_{kn}) \geq \Phi(\omega_{kn})_{\text{нас}} = \frac{1}{\sigma_{kn}},$$

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt,$$

где Φ – плотность энергии; σ_{kn} – сечение стимулированного перехода $k \rightarrow n$ на частоте ω_{kn} . Если возбуждаются атомы, имеющие узкие спектральные линии, то в этом выражении под потоком энергии Φ подразумевается поток энергии только в пределах спектральной линии поглощения на данном переходе. Для молекул, обладающих широкими полосами поглощения эта оговорка несущественна.

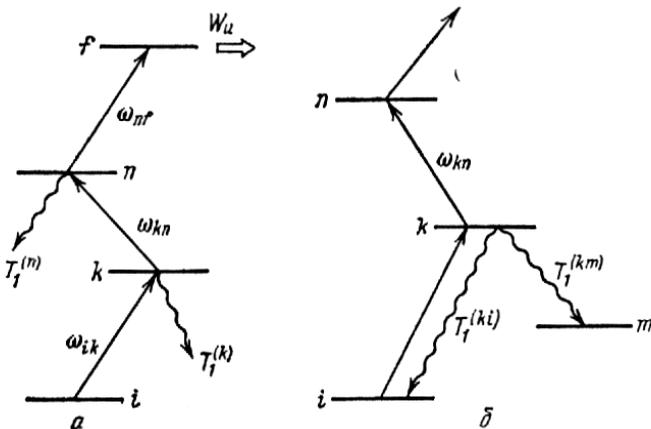


Рис. 4.1. Общая схема многоквантового резонансного возбуждения многоуровневой системы в многочастотном лазерном поле (а); влияние распада одного из промежуточных состояний в метастабильное состояние на эффективность возбуждения [5] (б)

Когда эти условия выполнены, то происходит насыщение поглощения на каждом из переходов. Заметим, что при этом энергия возбуждения сохраняется внутри возбуждаемой квантовой системы. С помощью кинетических уравнений (2.13) нетрудно найти распределение заселенностей n_k по возбуждаемым уровням при заданных $\Phi(\omega_{kn})$ и σ_{kn} .

Поскольку мы предполагаем длительность лазерных импульсов много меньшей, чем времена жизни состояний, то лазерное воздействие можно считать мгновенным и релаксацией пренебречь. Тогда, в силу уравнений кинетики формально получим, что в пределах длительности лазерного импульса населенности основного и

всех промежуточных состояний равны θ , а населенность конечного равна 1.

На самом деле и в этом случае все-таки следует учитывать релаксацию. Тогда населенность каждого уровня будет равна

$$n_i = \frac{\sigma_i q_i}{K_i^\Sigma} n_{i-1}, \quad \sum_i n_i = 1,$$

где K_i^Σ – суммарная скорость дезактивации i -го состояния. (Здесь вместо интенсивности I воспользовались плотностью потока фотонов $q = I/\hbar\omega$.) В атомах принято также различать квантовые состояния с разными квантовыми числами, но имеющие одну энергию, т.е. вырождение уровней. В этом случае населенности промежуточных состояний будут соотноситься следующим образом:

$$\frac{n_i}{g_i} = \dots = \frac{n_k}{g_k} = \frac{n_f}{g_f}, \quad (4.2)$$

где g_k – вырождение k -го уровня. В атомах, как видим, с точки зрения максимального заселения конечного состояния выгодно заселять последовательность квантовых уровней с возрастающими вырождениями уровней. Так, например, при трехступенчатом возбуждении атома можно выбрать последовательность дипольных квантовых переходов с возрастающими значениями орбитального момента ($S \rightarrow P \rightarrow D \rightarrow F$), для которой вырождение уровней, согласно спектроскопии, возрастает следующим образом: $g_1 = 1$, $g_2 = 3$, $g_3 = 5$, $g_4 = 7$. Тогда максимальная заселенность конечного уровня будет равна 44 %.

Часто оказывается так, что скорость дезактивации (или, как говорят, распада) конечного состояния f оказывается очень высокой. Это происходит, например, если f -состояние является разлетным состоянием молекулы или автоионизационным атомным состоянием – так, что последний квантовый переход $n-f$ является переходом уровень-континуум. В этом случае при достаточно большой скорости дезактивации K_u :

$$K_u \geq \frac{1}{\tau_{\text{имп}}} \quad (4.3)$$

конечный уровень f обедняется и, в силу условий насыщения, обедняются начальные и промежуточные уровни. В результате обеспечивается 100 %-ный выход диссоциации или ионизации многоуровневой квантовой системы.

Во втором варианте, гораздо более распространенном, длительности импульсов нельзя считать короткими по сравнению с временем жизни состояния. Например, часто первый возбужденный уровень распадается в течение импульса возбуждения, т.е. $T^{(1)} < \tau_{\text{имп}}$. В этом случае насыщения квантового перехода $k \rightarrow n$ можно достичь уже не плотностью энергии Φ , а только интенсивностью I излучения (или, что то же самое, плотностью потока q). Тогда для насыщения перехода необходимо выполнить условие

$$I(\omega_{kn}) \geq I_{\text{нас}} = \frac{1}{\sigma_{kn} T^{(k)}}. \quad (4.4)$$

В газовой фазе, где дезактивация простых молекул контролируется, в основном, столкновительными процессами, это условие обычно вполне выполнимо даже для умеренных интенсивностей излучения. К тому же, часто быстрый радиационный распад $k \rightarrow n$ сопровождается соответствующим увеличением сечения возбуждения σ_{kn} .

Однако возможен случай, когда в квантовой системе существует метастабильное состояние, переход на которое возможен из некоторого промежуточного состояния. Ясно, что в этом случае будут накапливаться молекулы именно в этом состоянии (см. рис. 4.1). В результате квантовая система имеет определенную вероятность выйти из резонанса с многочастотным излучением. Отсюда следует ограничение на вероятность возбуждения конечного состояния f . Фактор снижения заселенности уровня f определяется отношением скоростей распада уровня ξ в исходное и в метастабильное состояния:

$$\xi = \frac{1 / T^{(km)}}{1 / T^{(ki)} + 1 / T^{(km)}}. \quad (4.5)$$

Часто оказывается, что вообще не удается достигнуть насыщения на всех ступенях возбуждения. Такая ситуация возникает по разным причинам. Иногда для возбуждения используется интеркомбинационный переход, для которого сечение возбуждения на два-

три порядка меньше, чем для разрешенных переходов; иногда из-за малой плотности энергии импульса перестраиваемого лазера с узкой линией излучения может оказаться невозможным выполнить условие насыщения такого слабого перехода и т.п. То же самое относится к последнему переходу в континуум, если его сечение особенно мало. Наконец, как выяснено, сильное насыщение квантового перехода неизбежно уширяет линию поглощения. Это может привести к искажению спектра поглощения, измеряемого на каком-либо промежуточном переходе $k \rightarrow n$ при перестройке частоты лазера ω_{kn} . В этом случае целесообразно уменьшить плотность энергии или интенсивность лазерного импульса до уровня, не вызывающего сильного насыщения. Таким методом можно устранить искажение спектра возбуждения, но, правда, ценой соответствующего уменьшения вероятности возбуждения конечного состояния. Фактор уменьшения вероятности возбуждения определяется соотношением

$$\xi = \frac{I^{(km)}}{I_{\text{нас}}^{(km)}} \quad \text{или} \quad \xi = \frac{\Phi^{(km)}}{\Phi_{\text{нас}}^{(km)}}.$$

Конечно, можно привести множество экспериментальных примеров многоступенчатого возбуждения многоуровневой системы, которые подтверждают приведенные выше качественные соображения. Для большинства многоуровневых систем в отсутствие когерентных процессов сделанные оценки вполне приемлемы и позволяют найти условия стимулирования многоступенчатого возбуждения.

Добавим, что при многоступенчатом возбуждении правила отбора, которые были бы справедливы для полного перехода $i \rightarrow f$, естественно, не работают. Вместо этого будут справедливы соответствующие правила отбора для каждого промежуточного перехода. Это означает, что многоступенчатое возбуждение иногда позволяет заселять даже состояния, которые невозможно было бы возбудить одноквантовым образом.

Экспериментальный пример. На рис. 4.2 показана подробная экспериментальная схема двухступенчатого возбуждения атомов щелочных металлов. Как мы видим, для возбуждения использовалась сумма излучений четвертой гармоники неодимового лазера (265 нм) и перестраиваемого лазера на красителе.

Для диагностики использовались классические абсорбционная и флуоресцентная методики. Наиболее хорошо изучены двухступенчатые процессы в двухатомных молекулах. На рис. 4.3 для примера показана схема двухступенчатого возбуждения молекул хлорида иода.

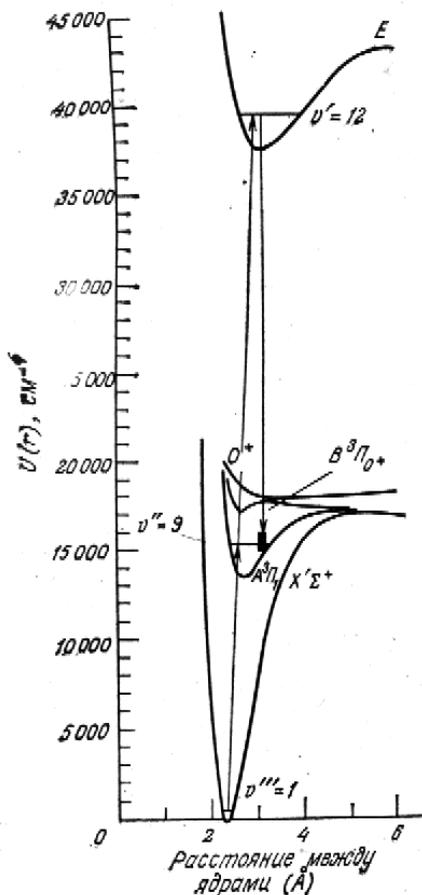


Рис. 4.3. Двухступенчатое возбуждение молекулы I-Cl

Селективность нелинейного возбуждения. Итак, понятно, что нелинейный по интенсивности эффект может обеспечивать селективное (избирательное) возбуждение молекул заданного сорта в смеси. Обычно селективность при ступенчатом нелинейном возбуждении обеспечивается тем, что промежуточное квантовое состояние присуще только данному соединению и отсутствует у других. Селективность любого квадратичного по интенсивности излучения (например, двухквантового) возбуждения данного соединения в смеси с другими веществами может обеспечиваться просто более резкой зависимостью от резонансности (разницы в длинах волн) излучений и от характеристик линий. Так, маловероятно, чтобы линии других соединений, даже перекрывающие линию заданного соединения в обычном спектре поглощения, имели бы все характеристики (сечение перехода, ширина линии и ее положение) в точности такие же, как и линия заданного соединения.

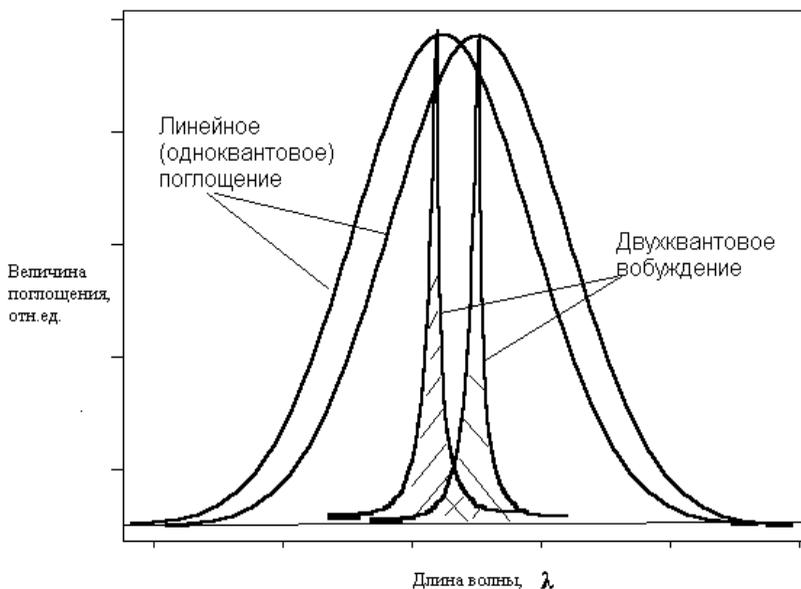


Рис. 4.4. Схема контуров перекрывающихся линий при одноквантовом (линейном) и двухступенчатом или двухквантовом (квадратичном по интенсивности) поглощении

Этот факт выражается в известном сильном сужении линии перехода, регистрируемой путем двухквантового возбуждения [6]. Это свойство двухквантового возбуждения качественно демонстрирует рис. 4.4.

4.2. Многофотонные процессы

Механизм многофотонного возбуждения оказывается существенно сложнее, хотя его количественная теория, в основном, построена. Если молекула находится в многочастотном поле нерезонансного излучения, то, рассматривая вероятность перехода по теории возмущений, получим, что

$$W \sim Q^{(k,m..n)} I(\omega_1) \dots I(\omega_p), \quad (4.6)$$

т.е. теория предсказывает ненулевую вероятность возбуждения, пропорциональную произведению интенсивностей всех излучений. Вме-

сто матричного элемента дипольного момента (как в однофотонном резонансном возбуждении) здесь получается т.н. составной матричный элемент Q , включающий переходы по всем остальным состояниям. Иногда это качественно интерпретируют следующим образом. Пусть, например, на молекулу падает излучения с энергией кванта, вдвое меньшей энергии перехода. Тогда, при некоторой очень высокой интенсивности становится возможным (условно!) одновременное попадание двух фотонов на молекулу, вызывающее переход. Такая интерпретация, как легко видеть, не совсем корректна.

В принципе, двухфотонное поглощение можно даже лучше качественно интерпретировать и «классическим» образом. Дело в том, что, как мы видели в предыдущем разделе, даже для предельно узкого энергетического уровня возбужденного состояния, линия поглощения имеет форму лоренцева контура. Лоренцева функция нигде не обращается в нуль. Это значит, что даже сильно отстроенное (от максимума контура) излучение, на крыле линии будет поглощаться, хотя и с очень малым сечением. Если интенсивность света достаточно высока, то возможно поглощение уже второго фотона из этого «возбужденного» (виртуального) состояния, аналогично многоступенчатому процессу.

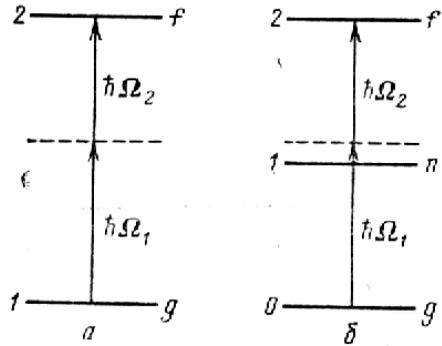
Такая «классическая» интерпретация, например, объясняет тот факт, что вероятность двухфотонного поглощения резко возрастает при приближении виртуального состояния к любому реальному промежуточному уровню. Понятно также, почему матричный элемент перехода оказывается составным: ведь следует просуммировать поглощение на «крыльях» контуров всех состояний, хоть как-то, но *всегда* захватывающих данный виртуальный уровень. Однако, как всегда, классическая интерпретация еще не позволяет понять изменения в правилах отбора (по сравнению с однофотонным поглощением).

Рассмотрим подробнее часто используемый случай резонансного возбуждения высоколежащего уровня путем двухфотонного резонансного квантового перехода, когда суммируются энергии двух фотонов. Для оценок приведем выдержки из книги Летохова [6]. Условие двухфотонного резонанса есть

$$\hbar\Omega_1 + \hbar\Omega_2 = E_f - E_g . \quad (4.7)$$

Как упоминалось, для такого возбуждения может быть важным присутствие промежуточного квантового уровня. Когда промежуточный уровень отсутствует (рис. 4.5, а), обычно говорят о *двухквантовом возбуждении двухуровневой системы*, хотя в действительности следует понимать, что двухквантовые переходы всегда связаны с наличием далеких промежуточных уровней в реальном атоме или молекуле. В другом случае (рис. 4.5, б) присутствие близкого промежуточного уровня существенно сказывается на характеристиках двухквантового возбуждения, и поэтому можно говорить о двухквантовом возбуждении трехуровневой системы. Определим, от чего зависит вероятность двухфотонного возбуждения.

Рис. 4.5. Схема двухфотонного возбуждения при отсутствии (а) и в присутствии (б) близкого к резонансу промежуточного уровня [5]



а) *Бихроматическое (двухчастотное) поле.* Пусть поле света представляет собой сумму двух волн с частотами Ω_1 и Ω_2 и амплитудами E_1 и E_2 :

$$\vec{E}(t) = \vec{e}_1 E_1 \cos(\Omega_1 t - k_1 z) + \vec{e}_2 E_2 \cos(\Omega_2 t - k_2 z). \quad (4.8)$$

Если частоты световых волн удовлетворяют условию двухфотонного резонанса (см. выше), то вероятность двухфотонного перехода в единицу времени

$$W_{gf} = \frac{1}{2\hbar^4 \Gamma} |Q_{gf}|^2 E_1^2 E_2^2, \quad (4.9)$$

$$Q_{gf} = \sum_n \left[\frac{(\vec{\mu}\vec{e}_1)_{gn} (\vec{\mu}\vec{e}_2)_{nf}}{\omega_{ng} - \Omega_1} + \frac{(\vec{\mu}\vec{e}_2)_{gn} (\vec{\mu}\vec{e}_1)_{nf}}{\omega_{ng} - \Omega_2} \right],$$

где Q_{gf} – составной матричный элемент двухфотонного перехода; μ – оператор электрического дипольного момента, суммирование производится по всем промежуточным квантовым состояниям $|n\rangle$, $\Gamma = \Gamma_{gf}$ – полуширина по полувысоте перехода $g \rightarrow f$. Наиболее просто эти выражения можно получить стандартным способом, вычисляя вероятности двухфотонного перехода по теории возмущений. Другим способом получения этого выражения является вычисление мнимой части нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi''(-\Omega_1, \Omega_1, \Omega_2, -\Omega_2)$. Добавим, что вырождение уровней также следует принимать во внимание, как и в двухступенчатом случае. Эти выражения получены для простейшего случая невырожденных квантовых состояний $|g\rangle$ и $|f\rangle$ при условии, что промежуточные состояния находятся вдали от резонанса с полями на частотах Ω_1, Ω_2 :

$$|\omega_{ng} - \Omega_{1,2}| \gg \Gamma. \quad (4.10)$$

Тем не менее, этими выражения вполне пригодны для расчета скорости двухфотонного возбуждения в самом распространенном простейшем случае, когда вероятность заселения уровня столь мала, что насыщением двухфотонного перехода можно пренебречь.

Понятно, что сечения двухфотонных переходов намного меньше сечений обычного однофотонного возбуждения. Можно, например, ввести сечение двухфотонного поглощения излучения на частоте Ω_1 в присутствии поля на частоте Ω_2 с интенсивностью

$$I_2 = \frac{cE_2^2}{8\pi\hbar\Omega_2},$$

$$\sigma^{(2)}(\Omega_1) = \frac{32\pi^3\Omega_1}{\hbar^3 c^2} f(\Omega_2 + \Omega_1) |Q_{gf}|^2 I_2 \hbar\Omega_2, \quad (4.11)$$

где $f(\Omega_1 + \Omega_2)$ – формфактор линии поглощения двухфотонного перехода, нормированный по интегралу на единицу.

Отличия в правилах отбора для двухфотонных переходов, по сравнению с однофотонными переходами, также очень существенны. В частности, для двухфотонных переходов разрешены переходы с изменением углового момента $\Delta L = 0, \pm 2$, что невозможно для однофотонных переходов. Вычисления показывают, что в молеку-

лах теперь разрешены переходы, в которых четность сохраняется ($u \Rightarrow u$, $g \Rightarrow g$) и, наоборот, запрещены переходы с изменением четности ($u \not\Rightarrow g$, $g \not\Rightarrow u$). Обсуждение правил отбора для двухфотонных переходов можно найти во многих книгах [7].

б) *Экспериментальный пример влияния промежуточного состояния.* Как можно видеть из выражения для составного матричного элемента, если одна из частот Ω_1 , Ω_2 излучения близка к резонансу с частотой перехода в промежуточное состояние $|n\rangle$, то резко увеличивается вероятность двухфотонного перехода. Это можно явно наблюдать в экспериментах, например при двухфотонной спектроскопии перехода $3S \rightarrow 4D$ атома натрия. При приближении частоты одного из излучений к промежуточному уровню $3P$, когда $E(3P) - \hbar\Omega_2 = 0,1 \text{ см}^{-1}$, сечение двухфотонного поглощения достигало $5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Даже при небольшой интенсивности лазера ($I_2 = 10^3 \text{ Вт/см}^2$) сечение двухквантового поглощения фотона приближалось к типичной величине сечения одноквантового перехода. На рис. 4.6 приведены экспериментальные зависимости скорости двухфотонных переходов $3S(F=2) \rightarrow 4D_{5/2}$ и $3S(F=2) \rightarrow 4D_{3/2}$ от длины волны λ_2 лазера. Как можно видеть, оба двухфотонных перехода имеют резкую дисперсионную зависимость в области резонанса с промежуточным уровнем.

Поскольку однофотонный переход $3S(F=2) \rightarrow 4D_{5/2}$ запрещен, то для перехода $3S(F=2) \rightarrow 4D_{5/2}$ имеется только одно промежуточное резонансное состояние. Однако, при этом оба состояния $3P_{3/2}$ и $3P_{1/2}$ могут быть промежуточными для двухфотонного перехода $3S(F=2) \rightarrow 4D_{3/2}$. В этом случае поперечное сечение имеет резкий минимум, когда частота лазера лежит точно посередине между двумя промежуточными состояниями. Это можно объяснить тем, что знаки резонансных вкладов от каждого промежуточного состояния в выражение для вероятности двухфотонного перехода противоположны. В результате эти вклады взаимно компенсируются. В области же резонансов с промежуточными состояниями, как оказалось, вероятность двухфотонного возбуждения возрастает примерно на семь порядков.

Поскольку вероятность стимулированного двухфотонного перехода может столь сильно увеличиваться, то необходимо также принимать во внимание *насыщение перехода*. На рис. 4.6 сплошные кривые получены из расчета согласно приведенному выше выра-

жению, но с учетом только двух промежуточных состояний. По результатам этого эксперимента можно сделать вывод, что простейшие оценки вероятности двухфотонного перехода по приведенным выше выражениям хорошо согласуются с экспериментом.

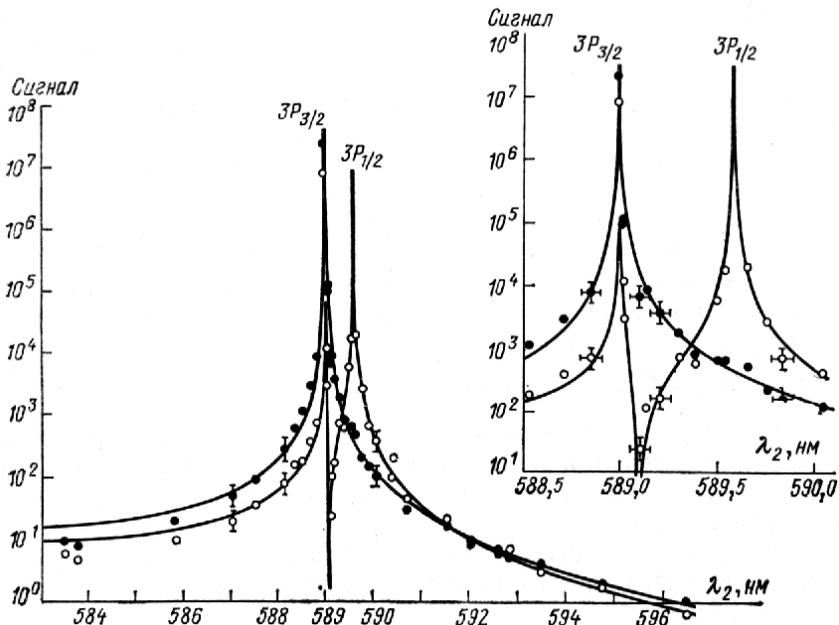


Рис. 4.6. Зависимости скорости двухфотонных переходов $3S(F=2) \rightarrow 4D_{5/2}$ (темные кружки) и $3S(F=2) \rightarrow 4D_{3/2}$ (светлые кружки) атома Na от длины волны λ_2 лазера при фиксированной суммарной частоте $\Omega_1 + \Omega_2$ обоих лазеров [6]

Мощностный сдвиг и уширение двухфотонного резонанса [6].

Поскольку двухфотонные процессы наблюдаются только в довольно сильных полях, то здесь уже нельзя пренебрегать дополнительными штарковскими эффектами, такими как мощностный сдвиг и уширение двухфотонного резонанса.

В принципе, из того как вычисляются вероятности (4.9), можно сделать вывод, что двухфотонные переходы между уровнями вообще становятся возможны из-за *возмущения* атомных или молекулярных квантовых состояний *световым полем*. Но это возмущение, очевидно, действует как на основное, так и на конечное квантовое

состояния перехода. В результате этого может происходить сдвиг и уширение двухфотонного резонанса, пропорциональные мощности лазерного излучения. Сдвиг по частоте, как мы увидим ниже, всегда присущ двухфотонному переходу именно из-за того, что для его существования необходимо участие виртуального промежуточного состояния. В этом, собственно, и состоит существенное различие однофотонного и двухфотонного резонансных возбуждений.

а) Сдвиг уровня для двухуровневой системы. С помощью теории возмущений в общем случае сдвиг уровня m во внешнем нерезонансном световом поле $\mathbf{E} = eE\cos(\Omega t - kz)$ может быть легко оценен стандартным способом:

$$\Delta E_m = \frac{E^2}{4} \sum_n \left[\frac{(\bar{\mu}_{mn}\bar{e})^2}{E_m - E_n - \hbar\Omega} + \frac{(\bar{\mu}_{mn}\bar{e})^2}{E_m - E_n + \hbar\Omega} \right]. \quad (4.12)$$

Для случая точного резонанса эта формула также справедлива, но в этом случае должен быть добавлен в знаменатель член Γ_{mn} , описывающий конечную ширину квантового перехода $m \rightarrow n$. В простейшем случае двухуровневой системы эта формула сводится к следующей:

$$\hbar\delta\omega = \frac{E^2}{4} \frac{(\bar{\mu}_{12}\bar{e})^2}{\hbar^2(\omega_0 - \Omega)^2}. \quad (4.13)$$

Теперь ясно, что, оба квантовых уровня имеют сдвиги $\delta\omega$, одинаковые по модулю, но противоположные по знаку. При отклонении от резонанса в одну сторону, например $\Omega < \omega_0$, возмущение световым полем увеличивает расстояние между уровнями. Наоборот, при $\Omega > \omega_0$ возмущение уменьшает расстояние между ними. При точном резонансе ($\Omega = \omega_0$) сдвиги компенсируют друг друга. Поэтому сдвиги частоты при резонансном взаимодействии чистой двухуровневой системы со световым полем не наблюдаются. Сдвиг уровня m в линейно-поляризованном поле с частотой $\Omega \rightarrow 0$ (или при $\hbar\omega \ll |E_m - E_n|$) совпадает с обычным штарковским (квадратичным по полю) сдвигом в постоянном электрическом поле.

б) Сдвиг частоты двухфотонного резонанса. Выражение для сдвига уровня, полученное выше, справедливо и для двухфотонных

переходов. Так, выражение для сдвига начального состояния имеет вид

$$\Delta E_g = -\frac{E^2}{4} \sum_n \left[\frac{(\bar{\mu}\bar{e}_1)_{gn} (\bar{\mu}\bar{e}_2)_{ng}}{\omega_{ng} - \Omega_1} \right]. \quad (4.14)$$

Как видим, энергетический сдвиг может быть достаточно большим, если частота Ω_1 приближается к резонансу с частотой ω_{ng} . Как и в случае двухуровневой системы, знак сдвига меняется при прохождении через резонанс. В окрестности резонанса ($\Omega_1 \approx \omega_{ng}$) уже становится важным смешивание состояний g и n , которое может приводить к насыщению перехода. Тогда, и, тем более, в случае точного резонанса необходимо учитывать конечную ширину квантового перехода $g - n$. (Это делается путем добавления члена $-i\Gamma_{gn}$ в знаменатель.) Можно показать, что реальная и мнимая части возникающего выражения в этом случае описывают сдвиг ΔE_g и уширение $\Delta\Gamma_g$ основного состояния двухфотонного перехода в зависимости от мощности:

$$\begin{aligned} \Delta E_g &= -\frac{E^2 (\bar{\mu}\bar{e}_1)_{gn}^2 (\omega_{ng} - \Omega_1)}{4\hbar (\omega_{ng} - \Omega_1)^2 + \Gamma_{ng}^2}, \\ \Delta\Gamma_g &= \frac{E^2 (\bar{\mu}\bar{e}_1)_{gn}^2 \Gamma_{ng}^2}{4\hbar (\omega_{ng} - \Omega_1)^2 + \Gamma_{ng}^2}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Если присутствует второе сильное поля на частоте Ω_2 , то необходимо также учитывать сдвиг и уширение за счет него. При выполнении условий $\Omega_1 \approx \omega_{ng}$ и $\Omega_1 + \Omega_2 \approx \omega_{fg}$, второе поле автоматически находится в резонансе с частотой ω_{fn} . В силу этого, для мощностного сдвига уширения уровня f можно написать точно такие же выражения. Окончательно, сдвиг частоты двухфотонного резонанса представляет собой сумму сдвигов начального и конечного уровней двухфотонного перехода:

$$\Delta\omega_{fg} = -\frac{E_1^2 (\bar{\mu}\bar{e}_1)_{ng}^2 (\omega_{ng} - \Omega_1)}{4\hbar^2 (\omega_{ng} - \Omega_1)^2 + \Gamma_{ng}^2} - \frac{E_2^2 (\bar{\mu}\bar{e}_2)_{fn}^2 (\omega_{fn} - \Omega_2)}{4\hbar^2 (\omega_{fn} - \Omega_2)^2 + \Gamma_{fn}^2}. \quad (4.16)$$

Как и до этого, расстройки $\Omega_1 - \omega_{ng}$ и $\Omega_2 - \omega_{fn}$ становятся равными по модулю, но противоположными по знаку, если $\Omega_1 + \Omega_2 \approx \omega_{fg}$. В этом случае можно добиться того, что частота двухфотонного резонанса будет неизменной путем подбора амплитуд полей E_1 и E_2 (при заданных матричных элементах μe).

в) *Уширение двухфотонного резонанса.* Вдали от насыщения, совершенно аналогично, уширение двухфотонного резонанса определяется полным уширением начального и конечного состояний [6]:

$$\Delta\Gamma_{fg} = \frac{E_1^2}{4\hbar} \frac{(\bar{\mu}\bar{e}_1)_{ng}^2 \Gamma_{ng}^2}{(\omega_{ng} - \Omega_1)^2 + \Gamma_{ng}^2} + \frac{E_2^2}{4\hbar} \frac{(\bar{\mu}\bar{e}_2)_{fn}^2 \Gamma_{fn}^2}{(\omega_{fn} - \Omega_2)^2 + \Gamma_{fn}^2}. \quad (4.17)$$

Нетрудно понять, что, поскольку вероятность двухфотонного возбуждения сильно зависит от приближения к уровню, то скорость перехода W_{gn} будет пропорциональна величине сдвига

$$W_{gf} \sim \Delta E_g \Delta E_f. \quad (4.18)$$

Из этого выражения ясно, что скорость двухфотонного перехода можно увеличить любым путем, ведущим к увеличению сдвига уровней: либо ростом интенсивности излучения, либо приближением к резонансу с промежуточным уровнем. Если сдвиг основного уровня ΔE_g мал, то большой сдвиг частоты двухфотонного резонанса можно получить за счет сдвига конечного уровня ΔE_f даже при еще малой вероятности двухфотонного перехода. Иначе говоря, даже находясь еще вне области насыщения, вполне возможно наблюдать большие сдвиги частоты двухфотонного резонанса.

ИК-многофотонная диссоциация молекул. В предыдущей главе («Одноквантовая фотохимия») мы не рассматривали инфракрасную (ИК) однофотонную диссоциацию молекул, поскольку неравновесная (т.е. отличающаяся от нагрева) диссоциация невозможна при однофотонном возбуждении колебательного уровня: это видно из рисунков, изображающих электронные термы молекул. Энергия кванта при этом обычно просто *недостаточна* для диссоциации химической связи. Однако при многофотонном возбуждении, очевидно, возможно возбуждение достаточно высокого колебательно-го уровня (рис. 4.7).

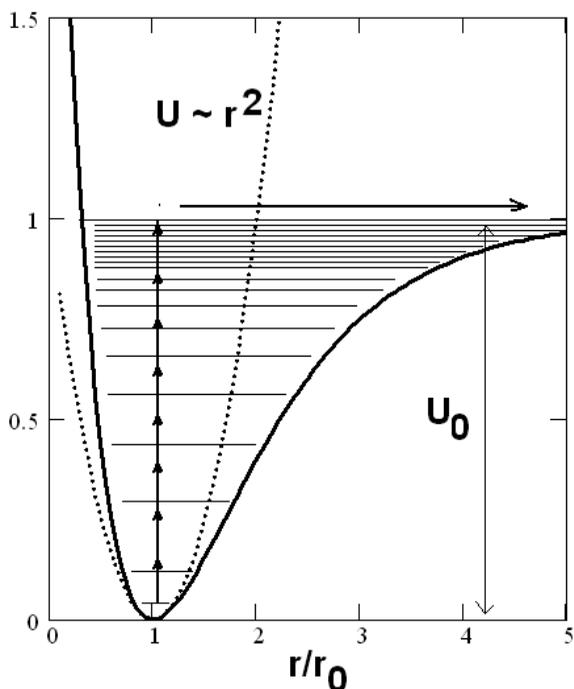


Рис. 4.7 .Многофотонное ИК-возбуждение молекулы в диссоциацию.
Потенциал Морзе

Механизм ИК многофотонного возбуждения молекул, в принципе, аналогичен механизму, изложенному выше. Однако, возникает естественный вопрос: если даже двухфотонное поглощение – довольно маловероятный процесс, то как, например, может происходить поглощение десятков инфракрасных квантов, необходимых для диссоциации молекулы? Ответ связан с особенностями колебательной спектроскопии молекул. Дело в том, что если для низких уровней возбуждения еще применима модель гармонического квантового осциллятора (с потенциалом $U \sim r^2$), уровни которого эквидистантны, то для уровней с колебательным квантовым числом $\nu > 2$ это уже не так. Потенциал, в котором происходит колебательное движение, определяется электронным термом молекулы. Этот потенциал обычно приближенно описывают с помощью потенциала Морзе

$$U(r) = U_0 \left(1 - \exp(-a(r - r_0)) \right)^2, \quad (4.19)$$

где U_0 – энергия связи; a – параметр, характеризующий «крутизну» потенциала; r_0 – равновесное межатомное расстояние. Этот потенциал изображен на рис. 4.7. Как можно видеть, если в нижней части он подобен квадратичному гармоническому, то в верхней части «ширина» потенциальной ямы растет с увеличением квантового числа. Следует вспомнить, что согласно базовым правилам квантовой механики, чем шире потенциальная яма, тем меньше расстояние между энергетическими уровнями стационарных состояний. Поэтому сразу понятно, что с увеличением квантового числа плотность энергетических уровней растет именно вследствие ангармонизма (т.е. отклонения от гармонического закона).

Как было показано выше, вероятность двухфотонного поглощения возрастает на много порядков по мере приближения промежуточного уровня. Значит, по мере увеличения плотности уровней, приближение к промежуточным уровням и само количество этих уровней становится больше. Тем самым, вероятность поглощения каждого следующего фотона даже возрастает с ростом уровня возбуждения.

Другим фактором, также характерным для колебаний сложных молекул, является увеличение числа так называемых *ферми-резонансов* с ростом колебательного квантового числа. Напомним, что каждый колебательный уровень соответствует определенной моде колебаний. Модой называют некоторое элементарное колебание, не обязательно относящееся только к одному осциллятору, связывающему пару атомов. Как правило, колебательная мода включает в себя движение сразу нескольких таких осцилляторов. С увеличением уровня возбуждения, уровни, принадлежащие разным осцилляторам, неизбежно оказываются достаточно близкими по энергии. Это означает появление вероятности резонансной передачи возбуждения между разными колебательными модами. Такое явление называется ферми-резонансом. Ясно, что число таких ферми-резонансов также растет с ростом уровня возбуждения.

Еще один фактор, совершенно очевидно увеличивающий вероятность многоквантового возбуждения колебательной подсистемы молекулы – это уже рассмотренные выше эффекты квадратичного

по полю уширения линий и смещения уровней в сильных полях. Эти эффекты также увеличивают плотность состояний по мере увеличения уровня возбуждения.

Таким образом, становится понятным, что малая вероятность многофотонного ИК-возбуждения компенсируется увеличением плотности состояний вследствие, во-первых, ангармонизма колебаний, во-вторых, ферми-резонансов и, в третьих, эффектов уширения и смещения линий в сильных полях.

Отсюда можно сразу понять характерные черты такого механизма диссоциации молекул. Во-первых, такая диссоциация молекул в общем случае все-таки *не является равновесной* – результат диссоциации отличается от простого теплового разрыва химических связей. Во-вторых, этот эффект *не является пороговым* по интенсивности излучения: при любой интенсивности есть ненулевая вероятность возбуждения. В-третьих, такая диссоциация *не является селективной по отношению к внутримолекулярным химическим группам*: вследствие ферми-резонансов возбуждение перераспределяется по многим осцилляторам, приводя к так называемой стохастизации колебаний. Тем самым, возбуждение некоторого осциллятора, соответствующего выбранной химической связи еще не означает диссоциации именно этой связи.

4.3. Внутримолекулярная мод-селективность

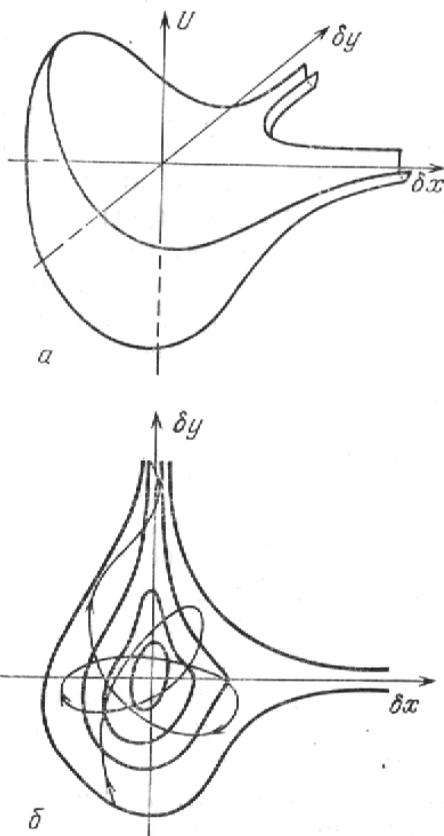
Итак, исследования нелинейных по интенсивности процессов – многоступенчатого и многофотонного возбуждения – открыли принципиальную возможность универсальной избирательной диссоциации химических связей выбранной молекулы в смеси молекул различного сорта. Выше шла речь, в основном, именно о такой, как говорят, *межмолекулярной селективности*. Однако безусловный успех таких методов по отношению к простым многоатомным молекулам в газовой фазе привел к появлению идеи *внутримолекулярной* селективности – избирательности диссоциации по отношению к некоторой избранной связи внутри молекулы. Реализация такой идеи, в принципе, открывала возможность «инженерной» сборки-разборки отдельных молекул лазерным излучением. Понятно, что такой результат имел бы массу практических приложений в химии и химической технологии, биохимии, медицине.

Поскольку в многоатомных молекулах в общем случае разные колебательные моды обычно затрагивают различные атомы (точнее, разные химические связи), то избирательная по колебательной моде диссоциация получила название *мод-селективной*.

Рис. 4.8. Двумерная молекулярная потенциальная яма (а); траектория движения изображающей точки при выходе в диссоциацию [2] (б)

Рассмотрим основные идеи мод-селективности, следуя книге Н.В. Карлова [2]. Как уже неоднократно отмечалось, в молекулах электронные переходы являются электронно-колебательными. На электронных термах в предыдущем разделе мы всегда отмечали колебательные подуровни. Терм, как указывалось, представляет собой кривую зависимости электронной энергии от межатомного расстояния двух выбранных атомов. Однако в сложной молекуле данный атом часто участвует не в одной,

а сразу в нескольких химических связях. Тогда, если учесть, например, еще одну связь, то энергия электронного состояния будет функцией уже двух переменных (X – вдоль одной связи, Y – вдоль другой). Изображение электронного терма молекулы будет представлять собой уже не кривую, а поверхность (см. рис. 4.7). Как видно из рисунка, если по одной валентной связи терм устойчив, то он же вполне может быть разлетным по другой связи.



Уход в диссоциацию при этом представляет собой движение в «долину» по одной из осей (см. рис. 4.8). Все это означает, что при диссоциации молекулы колебательное движение играет весьма существенную роль. Дело еще и в том, что изменение колебательного состояния вызывает изменение как спектральной зависимости вероятности поглощения света на электронных переходах, так и последствий этих переходов. Поэтому сочетание колебательного возбуждения с электронным (ИК + УФ процесс) обещает наиболее широкие возможности по отношению к мод-селективности. В интенсивном ИК лазерном поле, способном, как мы знаем, вызывать сильное колебательное возбуждение многоатомных молекул, и под действием любого из факторов, вызывающих электронный переход (видимое или УФ излучение, электронный удар и т.п.), молекула оказывается в высоко возбужденном колебательном состоянии одного из верхних электронных термов. Дальнейшая судьба молекулы, пути ее трансформации зависит от того, каково это колебательное состояние, соответствует ли оно распаду молекулы по какому-то определенному каналу диссоциации, отвечает ли оно той или иной внутренней конверсии, способно ли оно сохраняться достаточно долго, распадаясь только излучательно при переходах в нижележащие электронные термы. Как следствие, изменение начального колебательного состояния молекулы, совершающей электронный переход, означает, в общем случае, изменение характера ее последующей трансформации. Иначе говоря, путем изменения интенсивности и частоты ИК лазерного поля, можно в определенной мере управлять процессом трансформации молекулы при электронном переходе. Это подтверждается многими экспериментальными наблюдениями эффектов такого рода.

Характерным примером является молекула CF_2Cl_2 . В этой молекуле имеются две колебательных частоты, попадающих в диапазон излучения CO_2 лазера и соответствующими связям C–F и C–Cl. Подбирая интенсивность лазерного излучения на каждой из этих резонансных частот, можно возбудить молекулу до одного и того же уровня колебательного возбуждения на этих различающихся частотах. При равенстве колебательных уровней, тем не менее, колебательные волновые функции будут при этом резко различаться, соответствуя в одном случае *преимущественной локализации энергии* возбуждения в области связи C–Cl, а в другом – около свя-

зи C–F. При этом вероятности электронных переходов из этих колебательно-возбужденных состояний оказываются различными. Это было показано экспериментально при возбуждении электронных переходов в таких молекулах как электромагнитном излучением (KrF и ArF лазеры), так и электронным ударом. В обоих случаях – и при электронном ударе, и при УФ лазерном воздействии происходила диссоциация молекулы. Однако распределение фрагментов диссоциации по каналам распада молекулы зависело от того, какое из колебаний основного электронного терма возбуждалось ИК лазером. Это было зафиксировано как по изменению продуктов химических реакций, в которые вступают эти молекулы, так и непосредственно методом времяпролетной масс-спектрометрии.

Итак, как мы видим, одновременное ИК и УФ воздействие на молекулу позволяет, по крайней мере в принципе, ожидать *внутримолекулярно-селективной диссоциации связей*. Такое явление практически совершенно невозможно при колебательном возбуждении в рамках одного электронного терма из-за стохастизации колебательного движения при энергиях, близких к энергии диссоциации связи. Для того, чтобы произошел селективный разрыв химической связи при возбуждении вышележащего электронного терма, необходимо возбуждать такие колебания в основном терме, волновые функции которых наилучшим образом перекрываются с волновым пакетом, соответствующим движению молекулы в выбранную разлетную долину. При этом перекрытие с волновыми пакетами, идущими в другие диссоциационные долины или направленными на внутримолекулярную конверсию, должно быть минимальным. Теоретическое нахождение таких колебательных состояний для конкретных молекул представляет собой сложную, полностью еще не решенную задачу.

Можно иллюстрировать такой селективный ИК + УФ процесс следующим образом. Пусть двумерная потенциальная яма нижнего электронного терма выглядит так, как показано на рис. 4.9. Как видим, здесь возможны два нормальных колебания, направленные по оси x и по оси y . В каком-то верхнем электронном терме (соответствующем сильному электронному возбуждению) движение по направлениям x или y приводит к диссоциации (выходу в долину) по различающимся каналам. Если ИК лазерное воздействие вызывает сильную раскачку колебаний в нижнем электронном терме по

направлению, скажем, x , то при переходе в верхний электронный терм, в соответствии с принципом Франка – Кондона, импульс движения по оси x сохраняется. (Напомним, что принцип Франка – Кондона состоит в том, что электронные переходы протекают настолько быстро, что колебательное возбуждение не успевает измениться за время перехода.) Это приводит к преимущественному выходу молекулы в диссоциационную долину, ориентированную по оси x . Для изображенного на рисунке сильно возбужденного электронного терма дно потенциальной ямы в этом случае является достаточно плоским. Это очень упрощает теоретический анализ процесса диссоциации.

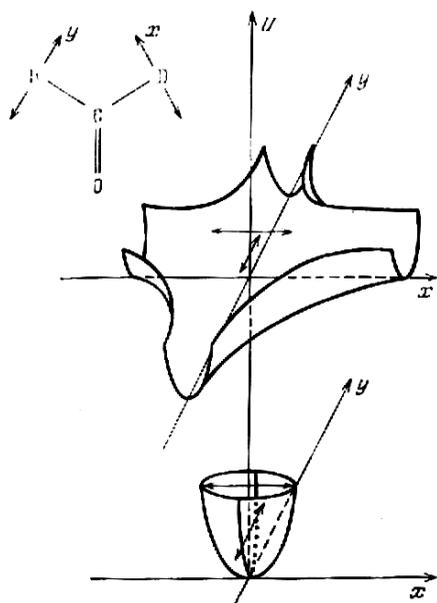


Рис. 4.9. Принцип селективного по связи ИК + УФ процесса диссоциации молекулы HDCO [2]

Удобным для экспериментального изучения является случай, когда имеется симметрия потенциальных кривых по направлениям x и y , но, вместе с тем, предполагается и возможность отдельного возбуждения в основном терме колебаний по x или по y . Это всегда возможно, если нормальные координаты x и y соответствуют одинаковым колебаниям различных изотопов. Одним из распространенных примеров такой успешной мод-селективной диссоциации является молекула дейтероформальдегида HDCO, исследования которой подтвердили изложенные принципы.

Селективность в конденсированных средах. Резюмируя, добавим небольшую историческую справку. Экспериментальные и теоретические работы по селективной лазерной диссоциации молекул очень широко проводились в нашей стране в 70 – 90-е годы XX в. и продолжают до сих пор. Здесь можно прежде всего отметить

пионерские работы В.С. Летохова в Институте спектроскопии Академии наук, а также многочисленные работы в ИОФАН, МГУ, МФТИ, ФИАН и многих других. Эти работы получили широкое международное признание и отмечены многими премиями. Наиболее же значительный практический успех в этой области – создание методики *лазерного разделения изотопов*, что было важно для ядерной энергетики и военных задач.

Однако заметим, что все эти успехи касались, в основном, молекул, находящихся в газовой фазе. Довольно быстро выяснилось, что большинство практически важных задач в химии и медицине, для которых *методика селективного управления структурой молекул* была бы очень нужна, связаны все-таки с конденсированными средами. Первоначально ожидалось, что приложение описанных принципов к молекулам в конденсированной среде не будет принципиально трудным и вызовет лишь какие-то количественные поправки. Эту надежду значительно подкрепило успешное осуществление ряда селективных процессов в жидких средах с отдельными молекулами красителей. Однако в подавляющем большинстве случаев эти надежды не оправдались.

Теперь нетрудно понять причину такого положения дел. Как видели, все селективные процессы связаны с (микроскопически) *неравновесным возбуждением* каких-либо квантовых состояний на время, достаточное для протекания процессов диссоциации. Это обычно достигается тем, что лазерное возбуждение обеспечивает *скорость накачки* этих состояний значительно большую, чем *скорость релаксации к равновесию*. Но в конденсированных средах молекулы обычно сильно взаимодействуют. Это означает, что для каждого неравновесного состояния имеется значительно большее число доступных степеней свободы (например, других молекул, с которыми имеются дипольные, ван-дер-ваальсовы и другие взаимодействия), чем в газовой фазе; скорость безызлучательной релаксации, как следствие, оказывается на много порядков большей. Конечно, всегда найдется интенсивность, которая даст превышение скорости накачки над скоростью релаксации. Но в большинстве конденсированных сред эта интенсивность, по оценкам, подобным приведенным выше, дает величины $10^9 - 10^{14}$ Вт/см² даже для хорошо разрешенных переходов. Однако, порог *плазмообразования* – перехода в качественно другой режим воздействия лазерного излучения на вещество – лежит, как правило, даже несколько ниже:

$\sim 10^9 - 10^{10}$ Вт/см². Таким образом, практически, ниже этого порога удается стимулировать селективную нелинейную диссоциацию лишь в отдельных частных случаях. Естественно, образование плазмы также меняет химическую структуру молекул конденсированных сред. Однако эти процессы изучаются уже другой областью науки – плазмохимией и нами рассматриваться не будут.

Конечно, несмотря на это, и в конденсированных средах, особенно в растворах, иногда наблюдают двухступенчатую или двухфотонную диссоциацию. Однако чаще всего для реализации таких процессов требуется присутствие каких-то особенностей молекул (например, молекулы красителей, быстрая интеркомбинационная конверсия и т.п.). Тем не менее даже в этих случаях релаксация оказывается обычно очень быстрой и очень снижает выход соответствующего процесса.

К каким же химическим последствиям приводит столь быстрая релаксация как электронных, так и колебательных возбуждений в конденсированных средах? Очевидно, результатом релаксации является *равновесное распределение энергии* возбуждения по степеням свободы системы, т.е. *нагрев*. Процессы тепловой равновесной диссоциации молекул хорошо изучены в химии.

Но, к счастью, как оказалось, даже такое микроравновесное воздействие лазерного излучения на вещество дает возможности для управления его химической структурой, в общем, ничуть не меньшие, чем стимулирование нелинейных селективных фотопроцессов. Это увидим в следующей главе.

Контрольные вопросы

1. Какова основная идея нелинейной селективной диссоциации молекул?
2. Что обеспечивает увеличение межмолекулярной селективности при нелинейном многоступенчатом возбуждении молекул?
3. Каково влияние промежуточного уровня на вероятность протекания двухквантового возбуждения?
4. В чем состоит основной принцип мод-селективной диссоциации молекул?
5. Почему методы нелинейного селективного лазерного управления структурой молекул в конденсированных средах реализуются лишь в отдельных случаях?

Глава 5. РАВНОВЕСНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Итак, процессы релаксации в конденсированных средах приводят к быстрому установлению термодинамического равновесия и чисто тепловой диссоциации молекул. Однако, множество экспериментов, еще в 70-е годы XX в. показали, что химические продукты, получающиеся при такой диссоциации, почему-то часто существенно отличаются от случая простого нагрева вещества. Даже под действием импульсного CO_2 -лазера, когда не приходится ожидать никаких неравновесных процессов, как показали эксперименты, химический состав продуктов воздействия оказывается другим, нежели при *пиролизе*, т.е. диссоциации при простом повышении температуры.

В чем причина такого явления? Авторы многих работ в те годы предполагали все-таки селективное или даже мод-селективное действие такого лазерного излучения. Пользуясь результатами и методами оценок, приведенными в предыдущем разделе, мы можем более чем скептически отнестись к такой интерпретации. Первой, тривиальной причиной отличия продуктов лазерного воздействия от продуктов пиролиза может быть макроскопическая *неравновесность распределения температуры* во времени (нестационарность) и в пространстве. Действительно, при импульсном лазерном воздействии (наносекундных и пикосекундных импульсов) мгновенное распределение температуры в пространстве очень отличается от равновесного, и лишь с течением времени, по мере протекания тепловой диффузии (теплопроводности) устанавливается определенная температура. Как известно, скорости реакций равновесной диссоциации сильно зависят от температуры. Тогда, в первые моменты времени лазерное излучение может создавать области с высокой температурой, которой нет при пиролизе, хотя усредненная по времени и пространству температура может быть той же самой, что и при нагреве обычными методами. Ясно, что надо уметь предсказывать результаты такой диссоциации в лазерном случае.

Другой, и гораздо более интересной причиной отличий может быть тот твердо установленный факт, что лазерное излучение может создавать *обратные связи в системах химических реакций*. Очевидная обратная связь (положительная или отрицательная) может обеспечиваться просто тем, что поглощение излучения, а значит и температура, определяется концентрацией вещества, выход которого сам зависит от температуры. Реакции с обратными связями занимают особое место в химии. Дело в том, что само существование живых организмов вызвано реакциями с положительной обратной связью. Эти представления являются одной из основ современной *биофизики*; глубокий анализ появления упорядоченности в химических реакциях с положительной обратной связью (в приложениях к биологии) можно найти в работах Пригожина, Николаса, Эйгена и др. [27]. Появление пространственной и временной упорядоченности экспериментально ярко показано на примере реакций химических часов (реакции Белоусова – Жаботинского). Единственной особенностью этой системы химических реакций является наличие положительной обратной связи в формировании некоторого промежуточного продукта. Очевидно, формирование обратной связи с помощью лазерного излучения, во-первых, очень важно для понимания *биологического действия лазерного излучения* и, во-вторых, открывает возможности для *лазерного управления химическими реакциями*. Конечно, в этих обратных связях нет ничего мистического, это просто предмет для экспериментального и теоретического изучения. Очевидная важность таких процессов до сих пор не до конца осознается многими исследователями. Эти задачи мы рассмотрим в гл. 6 и 7.

Итак, для моделирования подобных процессов теперь нам понадобится рассмотреть еще два класса задач – задачи *теплопроводности* и задачи *химической кинетики*. Рассмотрим основные принципы и методы анализа в этих областях. (Изложение тепловых эффектов и теплопроводности при лазерном нагреве, в основном, следует книге Н.И. Коротеева [8].)

5.1. Тепловые процессы при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с веществом

Как видели выше, при воздействии лазерного излучения на вещество поглощенная энергия света всегда в конечном счете *термализуется*, т.е. преобразуется в энергию движения атомов и молекул, равномерно распределенную по степеням свободы системы. Другими словами, оптическое воздействие всегда приводит к *нагреву вещества*. Помимо химического действия, т.е. диссоциации связей, достаточно значительное повышение температуры при поглощении мощного лазерного излучения может вызывать, например, *фазовые переходы*, такие, как плавление твердого тела, его испарение с поверхности, после окончания лазерного импульса – отвердевание, перекристаллизацию и т.п. Эти явления широко используются в так называемой *лазерной технологии* при обработке различных материалов.

Вообще говоря, особенность именно лазерного теплового воздействия состоит в возможности концентрации очень большой световой энергии в довольно малых объемах (на малых площадях – порядка λ^2) и в малые промежутки времени (до 10^{-14} с). Это означает возможность *сверхбыстрого нагрева*, плавления, разрушения и т.п. твердых тел, генерации мощных акустических импульсов; эффектов, которые были недостижимы без помощи лазерных источников света. Отсюда возникли многочисленные приложения лазерного излучения в промышленности, в военном деле, в медицине.

Лазерный нагрев вещества отличается от обычного двумя существенными чертами. Во-первых, вследствие проникновения света в глубь среды оптические тепловые источники являются объемными, как говорят, *распределенными в объеме среды*, а не локализованными на поверхности, как это бывает в задачах об обычном термическом нагреве. Это свойство, впрочем, не является уникальным: объемный нагрев происходит и под действием, например, СВЧ-излучения. Во-вторых, выделение энергии происходит неоднородно по объему из-за, например, уменьшения интенсивности света (по закону Бугера – Ламберта – Бэра) вглубь среды или вследствие неоднородности коэффициента поглощения. Тем самым создается пространственно неоднородный нагрев вещества и возникают про-

цессы теплопереноса (в жидкостях, также, массопереноса) между различными областями среды.

Уравнение для температуры среды с объемным поглощением лазерного излучения. Подробный анализ процессов теплопереноса можно найти во многих учебниках, например, в [9]. Процесс теплопереноса, в первую очередь, определяется законом сохранения энергии. Пусть $dQ = \rho T dS$ – количество теплоты, получаемое единицей объема вещества (ρ – плотность, T – температура, S – энтропия единицы массы вещества). Если нет внешних источников тепла или же необратимых процессов (стока тепла), то $dQ = 0$, или

$$\frac{dQ}{dt} = \rho T \frac{dS}{dt} = 0. \quad (5.1)$$

Если же присутствуют внешние источники теплоты, то $(dQ/dt)_{\text{вн}} \neq 0$. Необратимым процессом, также приводящим к $(dQ/dt) \neq 0$, является теплопроводность. Напомним, что под теплопроводностью понимают «непосредственный молекулярный перенос энергии из мест с более высокой температурой в места с более низкой температурой» [9]. На «молекулярном» уровне переносчиками энергии могут быть электроны проводимости в металлах, фононы в конденсированных средах, кванты света в случае лучистой теплопроводности. Энергия, впрочем, может переноситься и вследствие других процессов, не относящихся к теплопроводности, например, при макроскопическом движении среды, т.е. конвекции. Эти процессы мы пока рассматривать не будем, считая, что конвекцией можно пренебречь. Если q – плотность потока теплоты, переносимой посредством теплопроводности, то дифференциальная форма закона сохранения энергии становится следующей:

$$\rho T \frac{dS}{dt} = -\text{div}(\vec{q}) + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}}. \quad (5.2)$$

Это выражение представляет собой уравнение непрерывности для количества теплоты. Полная производная по времени в левых частях уравнений (5.1), (5.2) означает изменение энтропии выбранного элемента среды, который, в свою очередь, может перемещаться, например, за счет конвекции в жидкости. Если исключить из рассмотрения оптически инициируемую конвекцию в жидкостях и га-

зах, то уравнение (5.2) приобретает вид уравнения энергопереноса в неподвижной среде:

$$\rho T \frac{\partial S}{\partial t} = -\operatorname{div}(\vec{q}) + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}}. \quad (5.3)$$

(Здесь полная производная уже заменена на частную.) Далее, чтобы получить из (5.3) уравнение, описывающее изменение температуры среды, сделаем следующие предположения. Во-первых, будем считать, что изменения термодинамических величин происходят при постоянном давлении. Тогда $TdS/dt = C_p dT/dt$, где C_p – теплоемкость при постоянном давлении. Во-вторых, используем разложение вектора \vec{q} по степеням градиента температуры и возьмем только первый член:

$$\vec{q} = -\kappa \cdot \operatorname{grad}(T),$$

где κ – теплопроводность (это – уравнение Ньютона). Теперь уравнение (5.4) можно переписать в виде:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}}. \quad (5.5)$$

Как правило, в большинстве задач можно пренебречь зависимостью величин ρ , C_p , $(dQ/dt)_{\text{вн}}$ от температуры.

Тогда, окончательно получим линейное неоднородное уравнение параболического типа (неоднородное уравнение Фурье):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T + \frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}}, \quad (5.6)$$

где $\chi = \kappa/\rho C_p$ – температуропроводность.

Найдем теперь функциональный вид лазерного источника тепла. Пучок света, распространяющийся вдоль оси z и падающий на поверхность $x-y$ вещества, создает объемный источник теплоты с плотностью мощности

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}} = \alpha I(\vec{r}, t), \quad (5.7)$$

где α – коэффициент поглощения света; $I(r, t)$ – распределение интенсивности света в среде (в области $z > 0$). В традиционном случае лазерного пучка с гауссовым поперечным распределением интенсивности и распределением интенсивности в глубину по закону Ламберта – Бэра имеем:

$$I(\vec{r}, t) = (1 - R)I_0 \exp(-\alpha \cdot z) \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{a^2}\right] f\left(\frac{t}{\tau_p}\right), \quad (5.8)$$

где I_0 – интенсивность излучения, падающего на поглощающую среду извне; R – коэффициент отражения света; a – радиус сечения гауссова светового пучка. Временная форма лазерного импульса длительностью τ_p описывается функцией $f(t/\tau_p)$, чаще всего, тоже гауссовой. Очень часто для получения основных качественных представлений о процессе оптического нагрева вещества оказывается достаточным моделировать непрерывное оптическое воздействие ступенчатой функцией Хевисайда, как мы это делали в гл. 1:

$$f\left(\frac{t}{\tau_p}\right) = \theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0; \\ 1, & t \geq 0, \end{cases} \quad (5.9)$$

т.е. непрерывное излучение включается в момент времени t_0 . Импульсное излучение в простейшем случае удобно моделировать прямоугольной огибающей

$$f\left(\frac{t}{\tau_p}\right) = \theta(t) - \theta(t - \tau_p). \quad (5.10)$$

В силу линейности уравнения Фурье (5.6), необязательно записывать стационарную температуру среды, т.е. T_0 – температуру тела в отсутствие оптического воздействия, а можно записывать уравнение непосредственно для приращения температуры тела $T = T - T_0$. Кроме того, будем рассматривать процесс нагрева вещества в отсутствие теплообмена с окружающей средой. Это условие выражается, согласно [9], как следующее граничное условие:

$$-q_z|_{z=0} = \chi \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0. \quad (5.11)$$

Решения уравнений лазерного нагрева среды. Для решения уравнений типа уравнений теплопроводности (5.6), (5.11) существует весьма удобный и наглядный метод, использующий функции влияния *мгновенных точечных источников теплоты*. Действительно, пусть мы уже имеем решение $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ задачи для источника теплоты, локализованного в точке пространства $r = 0$ и имеющего вид «мгновенного» импульса, т.е. для источника, у которого

$$\frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\text{вн}} \rightarrow A \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'). \quad (5.12)$$

Тогда, в силу линейности уравнения (5.6) и граничного условия (5.11), решение с любым произвольным источником теплоты будет иметь вид:

$$T(\vec{r}, z) = \frac{1}{\rho C_p} \int_{-\infty}^t dt' \int \left[\frac{\partial Q}{\partial t}(\vec{r}', t') \right]_{\text{вн}} G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') d^3 r'. \quad (5.13)$$

Это означает, что теперь нам надо «заранее» найти решение уравнения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \Delta T + A \delta(\vec{r}) \delta(t). \quad (5.14)$$

Сначала решим задачу в неограниченном пространстве. Согласно определению δ -функции Дирака неоднородное уравнение (5.14) эквивалентно однородному уравнению Фурье

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \chi \Delta T' \quad (5.15)$$

с ненулевыми начальными условиями

$$T'|_{t=0} = A \delta(\vec{r}). \quad (5.16)$$

Теперь разложим искомую функцию $T(r, t)$ в интеграл Фурье по пространственным координатам:

$$T'(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp(i\vec{k}\vec{r}) T'_k(t) d^3 k,$$

$$T'_k = \int \exp(-i\vec{k}\vec{r}) T'(\vec{r}, t) d^3r. \quad (5.17)$$

Тогда для фурье-форм (5.15), (5.16) получим

$$\frac{\partial T'_k}{\partial t} + \chi k^2 T'_k = 0, \quad T'_k(t=0) = A. \quad (5.18)$$

Из этого уравнения можно найти зависимость фурье-компонент температуры от времени:

$$T'_k = A \exp(-\chi k^2 t). \quad (5.19)$$

Окончательное решение этой задачи получим путем обратного преобразования Фурье

$$T'(\vec{r}, t) = \frac{A}{(4\pi\chi t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4\chi t}\right]. \quad (5.20)$$

Как мы видим, согласно выражению (5.20), после мгновенного точечного энерговыделения температура в точке нагрева убывает с течением времени по закону $T' \sim t^{-3/2}$, а характерный пространственный размер нагретой области r растет: $r \sim (\chi t)^{1/2}$.

Теперь, чтобы выполнить граничное условие (5.11), можно воспользоваться симметрией решения (5.20) и составить решение для мгновенного точечного источника в виде суммы функций:

$$G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = \frac{A}{[4\pi\chi(t-t')]^{3/2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4\chi(t-t')}\right] + \exp\left[-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z+z')^2}{4\chi(t-t')}\right] \right\}. \quad (5.21)$$

Это решение можно интерпретировать как температурное поле, создаваемое двумя точечными мгновенными источниками теплоты, расположенными зеркально-симметрично относительно границы $z = 0$. Тогда граничное условие (5.11) выполняется автоматически в силу четности функции (5.21) по координате z .

С помощью (5.7) – (5.9), (5.13) и (5.21) получаем следующее уравнение для скорости нагрева полупространства непрерывным лазерным пучком:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{\text{непр}} = & \frac{\alpha(1-R)I_0}{2\rho C_p} \frac{1}{1+4\chi t/a^2} \exp\left[-\frac{x^2+y^2}{a^2+4\chi t}\right] \times \\ & \times \exp(\alpha^2\chi t) \left\{ \exp(\alpha z) \operatorname{erf}\left[\alpha(\chi t)^{1/2} + \frac{z}{(4\chi t)^{1/2}}\right] + \right. \\ & \left. + \exp(-\alpha z) \operatorname{erf}\left[\alpha(\chi t)^{1/2} - \frac{z}{(4\chi t)^{1/2}}\right] \right\} \theta(t). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Максимальная скорость увеличения температуры, как можно видеть, наблюдается на поверхности ($z = 0$) облучаемого вещества на оси лазерного пучка ($x = y = 0$):

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{(\vec{r}=0, t)} = \frac{\alpha(1-R)I_0}{2\rho C_p} \frac{\exp(\alpha^2\chi t) \operatorname{erf}\left[\alpha(\chi t)^{1/2}\right]}{1+4\chi t/a^2}. \quad (5.23)$$

Здесь удобно выделить два временных интервала. Так, (5.23), на начальном этапе ($t \ll \min\{a^2/\chi, 1/\alpha^2\chi\}$) теплопроводность еще не влияет на скорость нагрева ($dT/dt = \alpha(1-R)I_0/\rho C_p$), которая при этом не зависит от времени. Совершенно ясен физический смысл величины a^2/χ : это характерное время, за которое влияние источника тепловыделения распространяется на расстояние порядка поперечного размера лазерного луча.

Подобное рассуждение приводит к выводу, что конечность глубины d проникновения света в вещество ($d = \alpha^{-1}$ – длина поглощения) скажется на нагреве поверхности только спустя характерное время $d^2/\chi = 1/\alpha^2\chi$. Таким образом, на первом этапе ($t \ll \min\{a^2/\chi, 1/\alpha^2\chi\}$) максимальная температура вещества растет с течением времени так же, как и при пространственно-однородном нагреве, т.е. по линейному закону: $T \sim t$.

Очень часто в задачах лазерного нагрева среды можно считать, что поперечный размер лазерного луча существенно превосходит

длину поглощения: $a \gg d$. Тогда, по мере нагрева, с течением времени первой появляется теплопередача вглубь среды, что сразу же приводит к замедлению темпа нагрева. При соответствующем условии $1/\alpha^2\chi \ll t \ll a^2/\chi$ соотношение (5.23) принимает вид

$$\frac{\partial T'}{\partial t} \approx \frac{(1-R)I_0}{\rho C_p} \frac{1}{(\pi\chi t)^{1/2}} \sim t^{-1/2}. \quad (5.24)$$

Понятно, что на этом этапе приращение температуры растет лишь сублинейно ($\sim t^{1/2}$). Теплопроводность в направлении вдоль поверхности начинает влиять на рост температуры спустя время $t > a^2/\chi$ после начала лазерного воздействия. Теперь скорость нагрева начинает быстро уменьшаться. При $t \gg a^2/\chi$ получаем:

$$\left. \frac{\partial T'}{\partial t} \right|_{t \rightarrow \infty} \approx \frac{(1-R)I_0\pi a^2}{\rho C_p (4\pi\chi t)^{3/2}}. \quad (5.25)$$

Максимальная температура, как упоминалось, достигается в точке $x = 0, y = 0, z = 0$. Из (5.23) получим, что установление этой максимальной температуры T'_{\max} при $t \gg a^2/\chi$ происходит по закону

$$T' = T'_{\max} - \frac{(1-R)I_0\pi a^2}{2\rho C_p \pi\chi (4\pi\chi t)^{1/2}}. \quad (5.26)$$

При этом численно максимальная температура T'_{\max} определяется интегрированием полного решения (5.23): $T'_{\max} = T''(\mathbf{r} = 0, t = \infty)$. В случае $\alpha a \gg l$ справедлива следующая оценка по порядку величины:

$$T'_{\max} \sim \frac{(1-R)I_0 a}{\rho C_p \chi} = \frac{(1-R)P}{\kappa a}, \quad (5.27)$$

где $P = a^2 I_0$ – полная мощность гауссова пучка с радиусом a и интенсивностью в центре I_0 .

Если же глубина проникновения света не мала по сравнению с поперечным размером пучка ($d \gg a$), то замедление темпа нагрева начинается на временах $t > a^2/\chi$. При $a^2/\chi \ll t \ll 1/\alpha^2\chi$ с помощью (5.15) находим

$$\frac{\partial T'}{\partial t} \approx \frac{\alpha(1-R)I_0 a^2}{4\rho C_p \chi t} \sim t^{-1}.$$

Приращение температуры теперь происходит заметно медленнее, пропорционально логарифмической функции ($T' \sim \ln(t)$). Причиной этого является эффективный теплоотвод в поперечном направлении. При дальнейшем увеличении времени воздействия (при $t \gg 1/\alpha^2 \chi$) температура насыщается согласно (5.26). В предельном случае

$$T'_{\max} \sim \frac{(1-R)P}{\kappa} \alpha \ln\left(\frac{1}{\alpha a}\right). \quad (5.28)$$

Как и следовало ожидать, для достижения максимальной температуры нагрева вещества при фиксированных интенсивности света и радиусе лазерного луча следует подбирать длину волны так, чтобы коэффициент поглощения α был максимально большим. При фиксированных α и P – полной мощности пучка – увеличения максимального нагрева можно добиться только путем фокусировки пучка, т.е. уменьшения a .

Если коэффициент поглощения света α оказывается достаточно большим, то, соответственно, становится малым характерное время $1/\alpha^2 \chi$, на котором существенно распределение оптических источников по глубине. Тогда при описании процесса на временах $t \gg 1/\alpha^2 \chi$ нагревом за время $0 < t < 1/\alpha^2 \chi$ можно пренебречь. В этом случае можно считать, что неоднородность распределения света по глубине уже несущественна и не оказывает влияния на пространственное распределение температуры. Тогда задача (5.6), (5.11) сводится к однородному уравнению (5.15) с ненулевым граничным условием:

$$-\chi \left. \frac{\partial T'}{\partial t} \right|_{z=0} = \frac{1}{\rho C_p} \int_0^\infty az' \left[\frac{\partial Q}{\partial t} \right]_{\text{вн}} = \frac{(1-R)}{\rho C_p} I_0 \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{a^2}\right] f\left(\frac{t}{\tau_p}\right). \quad (5.29)$$

Этот случай, очевидно, эквивалентен обычному нагреву через поверхность: оптические источники создают на поверхности поток теплоты, направленный вглубь вещества ($-q_z|_{z=0} \sim I_0$). Решение такой задачи (5.15), (5.29) при условии (5.9) получается из (5.22) просто предельным переходом: $\alpha \rightarrow \infty$.

Одномерный случай. Как уже говорилось, при лазерном воздействии коэффициенты поглощения могут оказаться столь высоки, что диаметр пучка оказывается значительно больше, чем глубина поглощения ($a \gg 1/\alpha$). Как мы видели из (5.15), скорость остывания пропорциональна пространственному градиенту температуры. В этом случае, очевидно, градиент температуры вдоль оси z будет значительно превышать градиенты по x и y . Следовательно, перераспределение тепла в поперечном направлении будет происходить столь медленно, что им вообще можно пренебречь. Тогда проще сразу записать одномерное уравнение теплопроводности. В этом случае задача может быть решена аналитически, хотя мы не приводим соответствующих выражений из-за их громоздкости. На рис. 5.1 показан характерный временной профиль температуры вблизи поверхности в одномерном случае с высокой теплопроводностью.

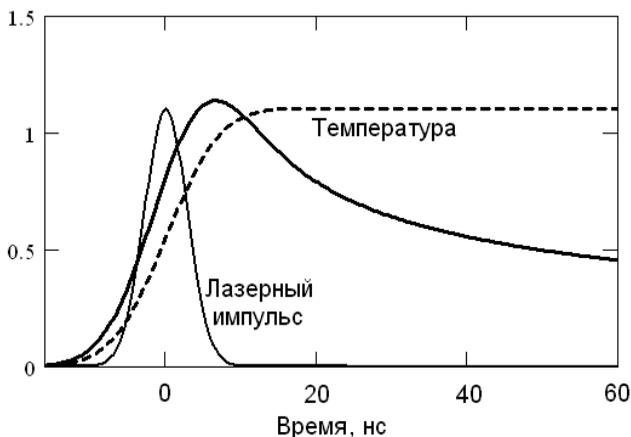


Рис. 5.1. Временные профили температуры приповерхностного слоя при лазерном воздействии при высокой (сплошная кривая) и низкой (пунктир) теплопроводности

При обычных невысоких теплопроводностях ($\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$) временной профиль температуры становится на тех же временах подобным функции erf (пунктир).

Замечания. Приведенные выражения уже позволяют получить пространственные и временные профили температуры, т.е. полностью предсказать распределение температуры во времени и про-

странстве. Однако следует добавить одно важное замечание. В случае *сильно рассеивающей свет среды*, как это обычно бывает в биологических объектах, уже нельзя считать, что интенсивность излучения вглубь образца соответствует закону Ламберта – Бэра. Рассеянные фотоны, как показано в ряде работ, создают распределение света, в котором максимум интенсивности света лежит не на поверхности, а на глубине порядка $\sim \lambda$ (длины волны) от поверхности, а само распределение в глубину оказывается значительно более «сжатым». Заметим, что в общем случае задача о распределении света в присутствии рассеяния оказывается довольно сложной. В порядке приближения можно считать, что рассеяние света просто *увеличивает эффективный пробег фотона по среде*, так что на глубине z фотон можно считать прошедшим расстояние z' , которое определяется коэффициентом рассеяния света. Это, очевидно, эквивалентно некоторому увеличению коэффициента поглощения; хотя часто такая оценка оказывается слишком грубой. Задачам рассеяния света в среде посвящено множество работ [10].

Если вся энергия лазерного импульса поглощается в образце, то для оценки *максимальной температуры* по времени и пространству удобно пользоваться следующим простым выражением

$$T_{\max} = \frac{\alpha E_0}{\rho C_p S}, \quad (5.30)$$

где S – площадь пятна фокусировки излучения. Эта формула выражает тот факт, что вся энергия импульса преобразовалась в тепло в пределах освещенного объема, глубина которого определяется коэффициентом поглощения. Интересно, что экспериментально определяемая абсолютная температура лазерного нагрева (например, с помощью времяпролетной масс-спектрометрии по распределениям Максвелла десорбируемых бесстолкновительных частиц) очень хорошо совпадает с вычисленной по формуле (5.30).

5.2. Принципы химической кинетики

Итак, теперь можем предсказать распределение температуры во времени и в пространстве. Но каков механизм диссоциации молекулы при нагреве и как зависит скорость такой диссоциации от температуры?

Механизм равновесной тепловой диссоциации. В условиях термодинамического равновесия распределение энергии по степеням свободы при достаточно высоких температурах оказывается близким к больцмановскому, т.е. число молекул на каждом энергетическом уровне $\sim \exp(-E/kT)$, где E – энергия этого состояния. Это означает, что при любой температуре найдется какая-то доля молекул, заселяющих даже довольно высокие колебательные подуровни (рис. 5.2). Другое дело, что при низких температурах эта доля близка к нулю, однако, никогда точно не равна нулю. Следовательно, молекулы, для которых энергия возбуждения выше энергии диссоциации (см. рис. 5.2) будут диссоциировать. Ясно, что при увеличении температуры больцмановское распределение сдвигается «вверх» по рисунку, и количество таких диссоциировавших молекул будет расти.

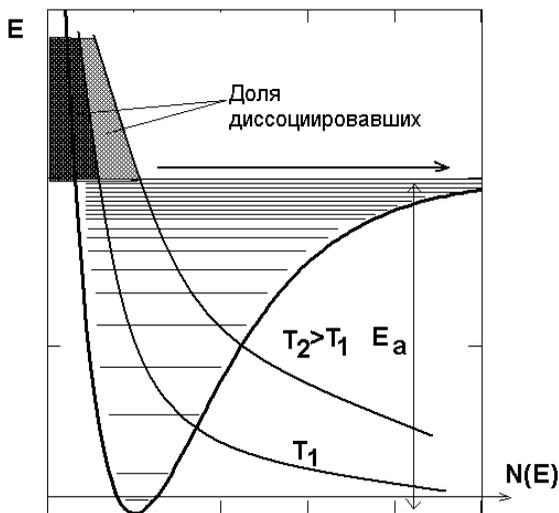


Рис. 5.2. Механизм равновесной диссоциации молекул при различных температурах. Кривые: терм, больцмановское распределение при температуре T_1 , больцмановское распределение при температуре T_2

При достаточно высокой температуре $kT > E$ доля таких молекул становится уже порядка единицы. Теперь понятна последовательность разрывов связей при плавном росте однородно распределенной температуры: вначале диссоциируют связи с наименьшей

энергией разрыва связи (так называемые энергии активации) E_a , затем с несколько большей и т.д. Этим и будет определяться состав химических продуктов при пиролизе в конденсированных средах.

Реакция диссоциации с точки зрения химии всегда является *мономолекулярной*. В растворах, однако, возможны столкновения молекул разного сорта, таких, что в результате может образоваться новая химическая связь. Такие реакции называются *бимолекулярными* (или тримолекулярные). Для каждой реакции характерной величиной является *скорость*: число актов реакции в единицу времени. Вопросы скорости реакции занимается химическая кинетика.

Элементы химической кинетики. Основные принципы химической кинетики чрезвычайно просты. Целью нашего рассмотрения будет только построение уравнений, описывающих зависимости концентраций веществ от времени при протекании химических процессов [11]. Как увидим, эти уравнения оказываются подобны уравнениям кинетики состояний, полученным в гл. 2.

Химическая кинетика изучает скорость реакции, зависимости скорости от различных факторов, а также пути протекания реакции. Кинетика изучает влияние на скорость химических реакций состояния реагирующих веществ и их концентрации, присутствия посторонних веществ, температуры, воздействия различных излучений. Кинетика занимается изучением механизма химических процессов и разработкой теории таких процессов. Ввиду того, что химические процессы часто комбинируются с процессами растворения, адсорбции и другими физическими процессами, вопросы химической кинетики тесно связаны с вопросами кинетики ряда физических процессов.

Формальная кинетика изучает зависимость скорости реакции (протекающей при постоянной температуре) от различных факторов, а также занимается классификацией химических реакций. В химии считается, что формальная кинетика обычно не объясняет характера наблюдаемых зависимостей и детального механизма протекающих процессов. Процессы изучаются и классифицируются на основе нескольких принципов, принимаемых за аксиомы. К их числу относится *закон действующих масс*, который позволяет выразить скорость химической реакции с помощью концентраций реагентов. Суть этого закона состоит просто в том, что количества атомов данного сорта всегда сохраняются и поэтому убыль одних

молекул вследствие реакции означает прибавление других. В равновесии, как гласит закон действующих масс, скорости прямой и обратной реакции равны. Количество молекул данного сорта, участвующих в элементарном акте реакции есть *стехиометрический коэффициент*. Для элементарной реакции



(где a и b – стехиометрические коэффициенты исходных веществ реакции, P – продукты реакции) по закону действующих масс *скорость* реакции (число актов реакции в единицу времени) равна

$$v = k \cdot c_A^a c_B^b, \quad (5.32)$$

где c_A и c_B – концентрации веществ A и B . Константа k называется константой скорости реакции. В химии концентрации обычно измеряются в молях на литр (моль/л, напомним, что моль – это число молекул, равное числу Авогадро, $\sim 6 \cdot 10^{23}$), но в физике конденсированных сред, где объем системы почти всегда можно считать неизменным, обычно пользуются концентрациями, выраженными в просто в долях от полного числа молекул в кубическом сантиметре конденсированной среды (т.е. в см^{-3}).

Другим принципом формальной кинетики является положение о том, что в случае сложной реакции, состоящей из нескольких отдельных стадий, эти *стадии протекают независимо друг от друга* и скорость одной из них никак не влияет на скорость остальных. Как закон действующих масс, так и принцип независимого протекания отдельных стадий не являются абсолютными, а их безусловное использование в формальной кинетике, как считается в химии, указывает на ее ограниченную применимость.

В ходе всякой реакции изменяется количество участвующих в ней веществ. Поэтому изменение количества какого-либо реагента за определенное время может также характеризовать скорость реакции. С другой стороны, при постоянном объеме системы скорость химической реакции численно равна изменению концентрации *любого* из реагирующих веществ в единицу времени, деленно на соответствующий стехиометрический коэффициент:

$$-\frac{1}{\nu_1} \frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_n} \frac{dC_n}{dt} = \dots = v = \dots = +\frac{1}{\nu_1} \frac{dP_1}{dt} = +\frac{1}{\nu_m} \frac{dP_m}{dt}. \quad (5.33)$$

Здесь C_i – концентрации исходных веществ, а P_i – концентрации продуктов реакции. Принято считать скорость реакции положительной величиной, поэтому скорости изменения концентраций исходных продуктов (которые в реакции убывают) взяты со знаком минус. Понятно, откуда берется стехиометрический коэффициент: если, например, в реакции участвует сразу две молекулы вещества A , то скорость изменения его концентрации будет вдвое выше, чем скорость реакции (определяемая как число актов в единицу времени).

Из приведенных выше уравнений видно, что *константа скорости* численно равна скорости данной реакции в случае равенства единице концентраций всех веществ. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, кроме концентрации реагирующих веществ и времени. Если какая-либо реакция протекает при постоянной температуре и при постоянстве других условий, константа скорости этой реакции является определенной величиной и может характеризовать реакцию. В отличие от этого, скорость реакции в качестве ее характеристики непригодна, так как постоянно изменяется в ходе большинства реакций. Поясним еще два часто встречающихся понятия. *Молекулярность* химической реакции равна числу исходных молекул, принимающих участие в элементарном акте этой реакции. В зависимости от числа таких молекул различают *мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции*. *Порядок химической реакции* равен сумме показателей степени концентрации реагентов в кинетическом уравнении реакции (т.е. в уравнении для скорости реакции). Порядок и молекулярность реакции, как видим, должны совпадать. Несовпадение порядка реакции, определенного в эксперименте, с ожидаемой молекулярностью обычно говорит о том, что происходят какие-то промежуточные реакции, которые не учтены той моделью, из которой вычислялась молекулярность.

Теперь приведем более или менее обобщенный пример составления уравнений химической кинетики на основе этих принципов. Пусть имеет место следующая реакция (протекающая как в прямом, так и в обратном направлении):

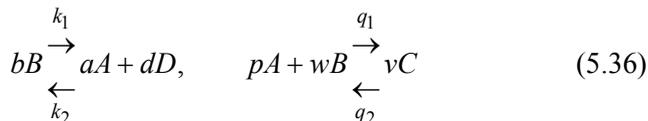


где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции. Тогда, пользуясь изложенным выше, получим уравнения, описывающие изменения концентраций всех веществ во времени:

$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -ak_1A^aB^b + ak_2C^cD^d; \\ \frac{dB}{dt} = -bk_1A^aB^b + bk_2C^cD^d; \\ \frac{dC}{dt} = ck_1A^aB^b - ck_2C^cD^d; \\ \frac{dD}{dt} = ck_1A^aB^b - ck_2C^cD^d. \end{cases} \quad (5.35)$$

Здесь концентрации обозначены теми же символами, что и сами вещества. Маленькими буквами обозначены их стехиометрические коэффициенты. В правых частях стоят слагаемые, определяющие скорость производства соответствующего вещества со знаком «плюс», скорость его убыли – со знаком «минус».

Стехиометрические множители типа $1/a$ здесь перенесены в правые части уравнений. Это сделано для удобства по следующей причине. Допустим, одно и то же вещество A участвует сразу в нескольких реакциях. Тогда мы должны добавить в правую часть дифференциального уравнения для dA/dt слагаемые, отвечающие производству или убыли A в каждой такой реакции. Естественно, здесь уже нельзя приравнивать скорости разных реакций, но, по смыслу, скорость производства (убыли) A в другой реакции просто суммируется со скоростью производства (убыли) в данной реакции. Поясним это примером. Пусть, например, одновременно протекают две реакции, в которых участвует одно и то же вещество A



(Здесь p, w, v – стехиометрические коэффициенты второй реакции.) Тогда, по описанным правилам, получим дифференциальное уравнение для A :

$$\frac{dA}{dt} = ak_1 B^b - ak_2 A^a D^d + pq_2 C^v - pq_1 A^p B^w. \quad (5.37)$$

Итак, эти простые правила позволяют построить уравнения химической кинетики в большинстве практических случаев.

Физическое обоснование химической кинетики. Заметим, что при стехиометрических коэффициентах, равных единице, уравнения химической кинетики *математически полностью совпадают с уравнениями кинетики населенности состояний*, выведенными в гл. 1. Такое совпадение не случайно. Как видели, уравнения кинетики населенностей выводились из первых принципов, точнее, из нестационарного уравнения Шредингера. Как нетрудно понять, происхождение уравнений химической кинетики, в общем, имеет ту же природу. Так, если реакция *мономолекулярна*, то это очевидно: мы просто можем считать исходную молекулу одним состоянием квантовой системы, а результирующую молекулу – другим. Ясно, что к этим двум состояниям, в принципе, применим развитый выше формализм кинетики населенностей. Несколько сложнее случай немномолекулярной реакции. В этом случае следует применять развитые ныне в химии представления о т.н. *активированном комплексе*. Активированный комплекс – комплекс, образующийся при столкновении всех исходных молекул в левой части уравнения реакции. Понятно, что по принципам статистической физики вероятность такого столкновения будет пропорциональна концентрации каждой из участвующих молекул. Если, например, реакция требует участия сразу двух молекул *A* (т.е. стехиометрический коэффициент равен двум), то вероятность такого столкновения, очевидно, будет пропорциональна квадрату концентрации и т.п. Тем самым, вероятность образования активированного комплекса пропорциональна концентрациям всех молекул, взятым в степенях их стехиометрических коэффициентов. Следующий этап – как и при мономолекулярной реакции – есть просто квантовый переход между возможными состояниями уже одной и той же квантовой системы (активированного комплекса).

Таким образом, как видим, ограничения, накладываемые применением химической кинетики, проявляются в основном тогда, когда неизвестен механизм процесса. Если механизм процесса извес-

тен, то правильно построенные уравнения химической кинетики обычно дают правильное предсказание поведения системы.

Зависимость скорости реакции от температуры. Из рис. 5.2 ясно, что с повышением температуры скорости даже мономолекулярных химических реакций (диссоциации), как правило, сильно возрастают. То же происходит и в случае немномолекулярных процессов. Существует приближенное правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличивается приблизительно в 2 – 4 раза. В соответствии с этим правилом, изменение температуры на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к изменению скорости реакции примерно в $3^{10} \approx 60$ тыс. раз. Более точно температурная зависимость скорости химической реакции выражается уравнением Аррениуса [11]:

$$\ln(k) = A - \frac{B}{T},$$

где k – константа скорости данной реакции; T – абсолютная температура; A и B – эмпирические постоянные. Эту же зависимость часто записывают в форме

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (5.38)$$

вводя вместо A и B другие постоянные величины: k_0 – предэкспоненциальный множитель и E_a – энергию активации. Именно это выражение (5.38) обычно называют формулой Аррениуса (рис. 5.4). Физический смысл k_0 и E_a объясняется на основе представлений статистической физики и термодинамики. Пусть изменение энергии системы в описанных выше физических представлениях в ходе протекания химической реакции изменяется так, как представлено на рис. 5.3. Уровень I соответствует исходным веществам, уровень II – продуктам реакции. Из рисунка видно, что в ходе реакции энергия системы сначала возрастает от уровня I до точки K , а затем уменьшается до уровня II. Как говорят, в ходе реакции преодолевается *энергетический барьер*. Высота этого барьера характеризуется той минимальной дополнительной энергией E_1 по сравнению со средней энергией теплового движения молекул, которую нужно сообщить исходным веществам для того, чтобы произошла реак-

ции. Эта величина и называется энергией активации. При протекании реакции в обратном направлении энергия активации уже равна E_2 . Именно такую дополнительную энергию должна приобрести система, находящаяся на уровне II для преодоления энергетического барьера. После этого образуются вещества, энергия которых отвечает уровню I. Представление об энергетическом барьере предполагает, что молекулы реагентов не всегда могут вступать в реакцию. Таким молекулам недостаточно просто встретиться. Они должны столкнуться, обладая при этом достаточно высокой кинетической энергией.

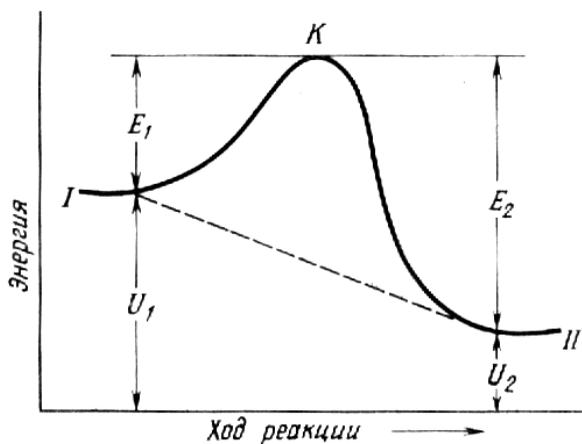


Рис. 5.3. Энергия состояния в ходе химической реакции и энергия активации [11]

За счет кинетической энергии этого движения и преодолевается энергетический барьер. По отношению к мономолекулярной фотодиссоциации это можно представить как то, что дополнительная энергия может быть получена молекулами реагентов за счет поглощения энергии излучения. Представления о том, что в ходе химической реакции система должна преодолеть энергетический барьер и что лишь некоторые «активные» молекулы могут вступать в химическое взаимодействие, подтверждаются большим количеством опытных фактов.

Возможность протекания химических реакций как в прямом, так и обратном направлении вполне согласуется с существованием энергетического барьера и трудно объясняется простым переходом

непосредственно с энергетического уровня исходных веществ на уровень продуктов реакции (см. рис. 5.3, пунктирная линия). В случае очень большой энергии активации очень мало молекул, способных преодолеть энергетический барьер, и скорость реакции должна быть незначительной. Очень медленные реакции объясняются тем, что не все столкновения между молекулами реагентов ведут к химическим последствиям. Подсчеты показывают, что если бы все столкновения молекул были активными, то всякая химическая реакция имела бы взрывной характер. И, наконец, сильная зависимость скорости химических реакций от температуры тоже объясняется лишь в предположении о взаимодействии активных молекул, так как общее число столкновений не слишком сильно увеличивается с ростом температуры.

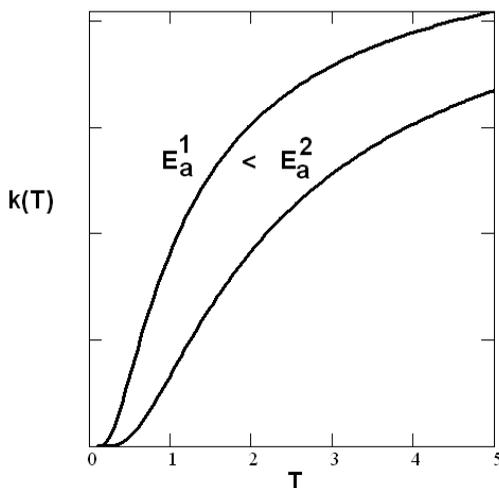


Рис. 5.4. Зависимость скорости реакции k от температуры T при различных энергиях активации

Равновесная лазерная химия. Таким образом, мы получили необходимые средства для моделирования распределения температуры в веществе при лазерном воздействии и описания протекания равновесных химических реакций во времени. Этого оказывается достаточно, чтобы объяснить очень большой объем эксперимен-

тальных результатов по тепловой лазерной модификации химической структуры вещества, полученных в 70 – 90 годы XX в.

Как видим, лазерное стимулирование равновесных (тепловых) реакций диссоциации все-таки существенно отличается от случая простого нагрева. Импульсное лазерное излучение позволяет очень быстро нагреть выбранные локализованные области пространства до высоких температур при небольшом среднем нагреве. Понятно, что в силу довольно резкой вначале зависимости выхода реакции от температуры (5.38), в сильно нагретых областях будут разрываться даже относительно высокоэнергетичные связи, обеспечивая продукты диссоциации, недостижимые при том же среднем по пространству и времени однородном нагреве. Так, даже при обычном гауссовом распределении интенсивности излучения в лазерном пучке будут наблюдаться продукты диссоциации связей с различными энергиями активации в различных точках пятна фокусировки (рис. 5.5).

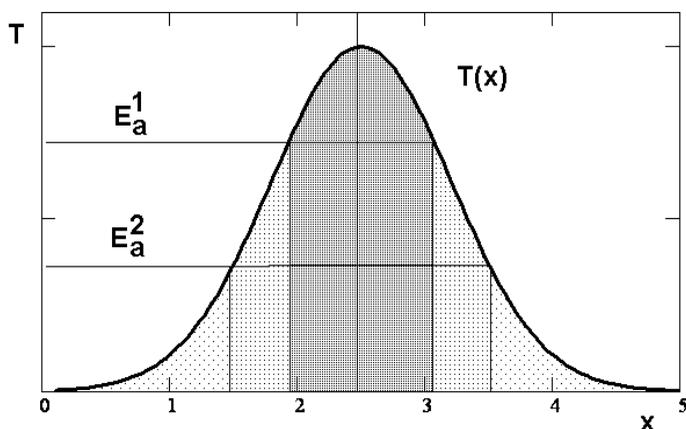


Рис. 5.5. Пояснение пространственной локализации равновесных процессов диссоциации в лазерном пучке

Легко видеть, что в случае однородной смеси молекул при тепловой диссоциации нет ни внутримолекулярной, ни межмолекулярной селективности воздействия. Однако и теперь лазерное излучение все же обеспечивает определенную селективность. Избирательность (селективность) в этом случае носит *пространствен-*

ный характер. Пространственная локализация энергии лазерного возбуждения определяется только коэффициентом поглощения и пространственным распределением интенсивности излучения. Тем самым, создавая заданные распределения интенсивности излучения в образце с известным распределением коэффициента поглощения, можно вызывать нужные процессы диссоциации молекул только в заданных пространственных областях.

Контрольные вопросы

1. Как зависит максимальная по времени и пространству температура лазерного нагрева от интенсивности излучения?
2. В каких случаях лазерные источники тепла можно считать мгновенными, а в каких – сосредоточенными на поверхности вещества?
3. Каков механизм чисто тепловой равновесной диссоциации молекул?
4. Как зависит скорость равновесной диссоциации от температуры?
Чем определяется нелинейность уравнений химической кинетики?
5. Почему продукты равновесной лазерной диссоциации отличаются от продуктов обычного пиролиза (нагрева)?

Глава 6. ЛАЗЕРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ. НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Выше речь шла, в основном, о мономолекулярных процессах (диссоциации), протекающих по действию лазерного излучения. При этом принципиальным условием для селективной лазерной модификации молекулы была микроскопическая неравновесность – заселение выделенных степеней свободы молекулы. Однако высокие скорости релаксации электронных и колебательных возбуждений, характерные для конденсированных сред и сложных молекул, препятствуют достижению нужной неравновесности. При равновесной тепловой диссоциации химических связей лазерное воздействие, как мы видели, также может иметь определенную специфику, связанную с нестационарностью и неоднородностью тепловых полей, созданных излучением.

Но, даже когда нет микроскопической неравновесности, огромные возможности для химической модификации дает т.н. *лазерное управление химическими реакциями*. Дело в том, что если лазерное излучение падает на систему, в которой *уже протекают химические реакции*, то могут возникать *обратные связи* между параметрами излучения и концентрациями реагентов. Это приводит к сложному поведению химической системы, в которой можно наблюдать такие чисто физические эффекты, как *автоколебания* и предельные циклы, *бифуркации*, *бистабильность* и возникновение *аттракторов*. Таким образом, лазерное излучение управляет уже не столько структурой выбранных молекул, сколько самой эволюцией химической системы.

Интересно, что математическое описание таких процессов оказалось во многом уже известным: подобные явления изучались в *теории нелинейных колебаний* задолго до появления лазеров.

Здесь также важна параллель с биофизикой. Дело в том, что с точки зрения физики биологические объекты представляют собой не что иное, как системы взаимосвязанных химических реакций,

стабилизированных именно обратными связями (отрицательные обратные связи определяют саморегуляцию организма, положительные же лежат в самой основе существования биообъектов и определяют их эволюцию). То, что лазерное излучение может «включать» дополнительные обратные связи в системах химических реакций могло бы стать основой для понимания биологического действия лазерного излучения.

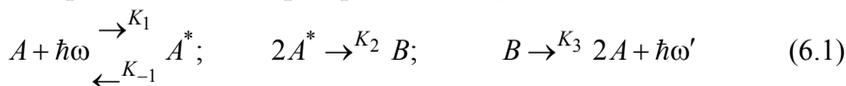
Итак, для анализа таких процессов нам вначале понадобятся сведения из теории нелинейных колебаний. При этом важно понимать, откуда появляется нелинейность, приводящая к столь сложному поведению химических систем.

6.1. Фотохимические реакции

Теперь следует учитывать возможность *немономолекулярных* механизмов химического действия лазерного излучения. Так, даже если молекула возбуждена в устойчивое электронное состояние, то наличие возбуждения может значительно снижать энергию активации реакции этой молекулы с другой в процессе столкновения. Увеличение скорости реакции при этом часто оказывается столь значительным, что в отсутствие возбуждения реакция может вовсе не протекать.

Каким образом при этом возникает нелинейность, если такой фотохимический процесс является линейным по интенсивности света (поскольку очевидно, что скорость элементарного акта перехода, вызванного излучением, всегда пропорциональна интенсивности излучения)? Оказывается, такие процессы могут оказаться *нелинейными по концентрациям участвующих в реакции веществ*.

Для описания этих процессов нам, очевидно, потребуется сопряжение химической кинетики с описанием внутримолекулярных процессов. Это, как сразу ясно, нетрудно сделать, если учесть, что уравнения химической кинетики и уравнения кинетики населенностей, как уже говорилось, имеют одну физическую природу: они описывают переходы между состояниями квантовой системы. Тогда можно изображать процессы возбуждения просто как химические реакции. Рассмотрим реакцию [12]



Фотовозбуждение вещества A здесь изображено как первая реакция, вторая реакция соответствует образованию частиц B из двух возбужденных молекул A^* , а третья – люминесценции (радиационному распаду) молекулы B . При этом частота ω' , очевидно, не совпадает с частотой ω ($\omega' \neq \omega$). (Вспомним о зеркальной симметрии спектров поглощения и испускания.)

Составим теперь кинетические уравнения для реакции (6.1). Обозначим символами x , y и z плотности веществ A , A^* и B соответственно. Плотность фотонов $\hbar\omega$ обозначим символом N_ϕ и будем считать постоянной, полагая, что вещество N_ϕ находится в избытке. Тогда

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -K_1 N_\phi x + K_{-1} y + 2K_3 z; \\ \frac{dy}{dt} &= K_1 N_\phi x - K_{-1} y - 2K_2 y^2; \\ \frac{dz}{dt} &= K_2 y^2 - K_3 z.\end{aligned}\tag{6.2}$$

По этим уравнениям нетрудно убедиться, что здесь также существует закон сохранения – уравнение баланса

$$x + y + 2z = \text{const} .\tag{6.3}$$

Математически отсюда следует, что из трех переменных x , y и z только две являются независимыми.

Из (6.2) ясны причины нелинейности: эти уравнения *линейны* по плотности фотонов N_ϕ , но *нелинейны* по плотностям реагентов. Как видим, анализ даже элементарной фотохимической задачи сводится к решению нелинейных дифференциальных уравнений.

На самом деле практически любая задача лазерной химии связана решением систем нелинейных уравнений. Дело в том, что помимо степенных нелинейностей, связанных с вероятностью столкновения частиц, учет температурной зависимости констант скоростей реакций (т.е. закона Аррениуса) уже приводит появлению констант скорости с нелинейностью типа $\exp(-E_a/k_B T)$. При этом к уравнениям кинетики должны быть добавлены уравнения для температуры.

Поэтому теперь необходимо рассмотреть математические аспекты способов анализа таких нелинейных динамических уравнений.

6.2. Методы исследования нелинейных динамических систем

Большая часть нелинейных дифференциальных уравнений не может быть решено аналитически. Поэтому особое значение приобретает качественная теория нелинейных дифференциальных уравнений (теория колебаний).

Применение методов качественной теории нелинейных дифференциальных уравнений оказывается важным и по другой причине. Конечно, если нет аналитического решения, всегда можно решить уравнения численно. Однако практические задачи часто не сводятся к простому вычислению динамики системы при заданных начальных условиях. Обычно необходимо *найти* условия, при которых эволюция системы может быть изменена при помощи излучения. Поиск таких условий путем перебора численных решений для разных начальных условий, очевидно, безнадежен. Методы же теории колебаний – *анализ фазового пространства* – позволяют получить нужную информацию и вообще все необходимые сведения об эволюции системы даже не решая систему дифференциальных уравнений.

Приведем краткие сведения из теории нелинейных динамических систем.

Первое необходимое понятие – понятие *степени свободы*. Как правило, реальные системы описываются нелинейными уравнениями, содержащими частные производные по времени и по пространству. Параметры таких задач непрерывно зависят от пространственных координат, поэтому их принято называть *распределенными*. Этот случай формально отвечает *бесконечному числу степеней свободы* системы. Если же уравнения вообще не содержат производных по пространственным координатам, то такая система называется *точечной (нульмерной)* и описывается обыкновенными дифференциальными уравнениями. Наиболее подробно разработана качественная теория именно таких уравнений. Но ее методы оказываются полезными и при анализе распределенных систем в тех случаях, когда их поведение характеризуется небольшим числом существенных степеней свободы.

Такие системы традиционно изучались в теории колебаний. Поэтому в теории используется понятие степени свободы, естественное понятие для классической механики. Так, в трехмерном про-

странстве материальная точка имеет три поступательные степени свободы – три координаты и три компоненты импульса (по одной координате и по одной компоненте импульса на одну степень свободы). Каждой степени свободы отвечает уравнение Ньютона, т.е. обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка. Дифференциальному уравнению первого порядка, как следствие, сопоставляется 1/2 степени свободы. Рассмотрим основные понятия теории для уравнений вида

$$\frac{du}{dt} = f(u, t), \quad (6.4)$$

где $u(u_1, u_2, \dots, u_n)$ – вектор состояния системы, имеющей $n/2$ степеней свободы, а $f = (f_1, f_2, \dots, f_n)$ – набор нелинейных функций. Автономной называется система типа (6.4), в которой функция f явно не зависит от времени, т.е. $f = f(u)$. Далее будем рассматривать, в основном, автономные системы. Добавим, что неавтономная система может быть сведена к автономной путем увеличения числа степеней свободы.

Динамической системой принято называть систему, обладающую детерминированным поведением. Уравнение (6.4) дает пример такой детерминированной системы. При полной детерминированности эволюция динамической системы однозначно определяется ее начальным состоянием. Формально математически это выражают следующим образом. Пусть эволюционный оператор T^t преобразует некоторое начальное состояние (в момент времени $t=0$) системы P_0 в состояние системы P в момент времени t : $P_0 \rightarrow P$. Тогда под *динамической системой* понимается такая система, эволюционный оператор которой удовлетворяет соотношению $T^t T^\tau = T^{t+\tau}$. В соответствии с этим определением, для динамической системы время аддитивно, а эволюционный оператор мультипликативен. В динамических системах эволюционные операторы, отвечающие разным интервалам времени, коммутируют ($T^t T^\tau = T^\tau T^t$). Такое определение динамической системы через эволюционный оператор позволяет не конкретизировать вид динамических уравнений (которыми могут быть обыкновенные дифференциальные уравнения, уравнения в частных производных, интегральные уравнения и т.п.). Задание динамической системы экви-

валентно постановке некоторой задачи Коши. Что такое нединамическая система? Очевидно, это система, поведение которой недетерминировано, например, система со случайными параметрами, эволюция которой уже не определяется только начальными условиями.

Состояние системы с $n/2$ степенями свободы в каждый момент времени представляется в n -мерном фазовом пространстве точкой с координатами u_1, u_2, \dots, u_n . Эта точка со временем перемещается вдоль некоторой траектории, называемой *фазовой траекторией*. В силу теоремы Коши через каждую точку фазового пространства проходит единственная траектория. Этот факт означает, что, *фазовые траектории не пересекаются*. Если система имеет одну степень свободы, то фазовое пространство двумерно и представляет собой фазовую плоскость.

Первым шагом в исследовании фазового пространства системы (6.4) обычно является нахождение *особых точек* – состояний *равновесия*, которые находятся путем приравнивания нулю всех производных в системе (6.4)

$$f(u) = 0. \quad (6.5)$$

Физический смысл состояний равновесия очевиден: в точке фазового пространства, отвечающей состоянию равновесия, согласно (6.5), все производные равны нулю, т.е. система не претерпевает изменений. Но такое отсутствие изменений в действительности возможно только если состояние равновесия устойчиво. Из теории колебаний понятно, что существуют и неустойчивые состояния равновесия (например, маятник в верхней точке). *Устойчивым* является такое состояние, в котором любое малое возмущение затухает со временем, т.е. *после возмущения система стремится к равновесию*. Напротив, в неустойчивом состоянии любое малое возмущение нарастает. На фазовой траектории устойчивость отображается стрелками, направленными к точке равновесия, неустойчивость – от нее. Эти простые соображения дают метод анализа особой точки на устойчивость.

Для этого развиты два метода: по линейному приближению и с помощью функций Ляпунова. Рассмотрим первый из них.

Пусть $u = u_0$ есть некоторое решение уравнения (6.5). Вводя малое возмущение u_1 , т.е. полагая

$$u = u_0 + u_1 \quad (6.6)$$

и линеаризуя (т.е. разлагая в ряд) исходное уравнение (6.4) по малой добавке u_1 , получаем линейную систему дифференциальных уравнений

$$\frac{du_{1,i}}{dt} = \sum_j \frac{\partial f_i}{\partial u_j} u_{1,j}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (6.7)$$

где производные $\partial f_i / \partial u_j$ вычисляются при $u = u_0$. Решение (6.7) следует искать в виде:

$$u_{1,i} = \bar{u}_{1,i} \exp(\lambda t). \quad (6.8)$$

Тогда отрицательные λ означают затухание возмущения со временем, т.е. устойчивость, положительные – напротив, рост возмущения (неустойчивость); мнимые части λ говорят о колебательном движении. Найдем λ . Подставляя (6.8) в систему (6.7), получаем дисперсионное уравнение для нахождения ляпуновских (или *характеристических*) показателей λ :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} - \lambda & \frac{\partial f_1}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial u_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial u_1} & \frac{\partial f_2}{\partial u_2} - \lambda & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial u_1} & \frac{\partial f_n}{\partial u_2} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial u_n} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (6.9)$$

В общем случае это уравнение имеет n комплексных решений. Если среди корней этого уравнения $\{\lambda_i\}$ имеется хотя бы один, у которого действительная часть положительна ($\text{Re}(\lambda) > 0$), то решение является неустойчивым. Малые возмущения в окрестности этого решения экспоненциально нарастают. Если же действительные части всех ляпуновских показателей λ отрицательны, то решение $u = u_0$ устойчиво. Наконец, если у дисперсионного уравнения имеются решения с $\text{Re}(\lambda) = 0$, то возмущение приводит к «осцилляциям» вокруг положения равновесия и линейное приближение ответа на вопрос об ус-

тойчивости не дает. Обычно в такой ситуации приходится привлекать более совершенный аппарат функций Ляпунова.

Анализ фазового пространства для двух степеней свободы. Рассмотрим далее достаточно простой пример системы с одной степенью свободы ($n = 2$). В этом случае фазовое пространство, как уже говорилось, представляет собой плоскость:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x, y); \\ \frac{dy}{dt} = f_2(x, y). \end{cases} \quad (6.10)$$

В этом случае размер матрицы характеристических показателей – 2×2 :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x} - \lambda & \frac{\partial f_1}{\partial y} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x} & \frac{\partial f_2}{\partial y} - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Вычислив определитель, получим характеристическое уравнение (6.11), которое является квадратным уравнением с действительными коэффициентами:

$$\lambda^2 + p\lambda + r = 0, \quad (6.11)$$

где

$$p = -\left(\frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y}\right), \quad r = \frac{\partial f_1}{\partial x} \frac{\partial f_2}{\partial y} - \frac{\partial f_2}{\partial x} \frac{\partial f_1}{\partial y}.$$

Корни этого уравнения

$$\lambda_{1,2} = -p/2 \pm \sqrt{\frac{p^2}{4} - r}. \quad (6.12)$$

Отсюда понятно, что равновесное состояние устойчиво, если

$$p > 0, \quad r > 0. \quad (6.12)$$

В зависимости от значений характеристических показателей на фазовой плоскости различают типы поведения системы и, соответственно, типы особых точек:

Если дискриминант $p^2/4 - r$ положителен, то оба корня характеристического уравнения λ_1 и λ_2 – действительны:

1) $\lambda_1, \lambda_2 < 0$, решения устойчивы и имеют вид убывающих экспонент, особая точка – *устойчивый узел*;

2) $\lambda_1, \lambda_2 > 0$, система экспоненциально удаляется от особой точки – *неустойчивый узел*;

3) дискриминант неотрицателен, но λ_1, λ_2 имеют разные знаки, особая точка неустойчива и называется *седлом*;

4) дискриминант строго положителен, но один из корней $\lambda = 0$, особая точка неустойчива и вырождается в прямую, в которую упираются все интегральные кривые уравнения, если второй корень λ_2 положителен, то кривые удаляются от прямой.

Если дискриминант $p^2/4 - r$ отрицателен, то оба корня характеристического уравнения λ_1 и λ_2 – комплексные, причем комплексно-сопряжены:

1) действительные части $\lambda_1, \lambda_2 < 0$, в системе происходят затухающие колебания с частотой, определяемой величиной дискриминанта, особая точка – *устойчивый фокус*;

2) действительные части $\lambda_1, \lambda_2 > 0$, возникают нарастающие колебания с частотой, также определяемой величиной дискриминанта, особая точка – *неустойчивый фокус*;

3) действительные части $\lambda_1, \lambda_2 = 0$, т.е. корни – чисто мнимые, в системе возникают незатухающие автоколебания – *предельный цикл*, особая точка считается всегда устойчивой.

Особые точки и фазовые траектории, изображаемые на фазовой плоскости, называют *фазовым портретом* системы.

На рис. 6.1 приведены фазовые портреты четырех типов особых точек. Фазовые траектории вычисляются следующим образом. Разделим второе уравнение исходной системы (6.10) на первое и сократим дифференциал dt . Тогда получим

$$\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{dy}{dx} = \frac{f_2(x, y)}{f_1(x, y)}. \quad (6.13)$$

Это уравнение уже не второго, а первого порядка, к тому же не зависящее от времени. Решая это уравнение, получим функцию $y(x)$, зависящую от одной константы интегрирования C . Функция $y(x)$ и есть фазовая траектория, определяемая начальными условиями, задаваемыми константой C . На фазовом портрете обычно изображают несколько траекторий с различными C .

Возможно, что даже уравнение (6.13) трудно разрешимо. В этом случае все равно можно получить фазовый портрет системы, пользуясь методом *изоклин*. Поскольку dy/dx есть тангенс угла наклона касательной к фазовой траектории, то функция $y(x)$, вычисленная из выражения

$$\frac{f_2(x, y)}{f_1(x, y)} = K, \quad (6.14)$$

определяет геометрическое место точек в фазовом пространстве, где фазовые траектории имеют один и тот же угол наклона, тангенс которого равен K . Такие кривые называются *изоклинами*.

На рис. 6.2 приведен пример построения изоклин для особой точки – фокуса. *Изоклины* в этом случае оказываются прямыми, проходящими через начало координат. *Нуль-изоклиной* называется кривая для $K = 0$.

Рассмотренный случай двух уравнений с двумя переменными на самом деле обладает большей общностью, чем это может показаться. Дело в том, что система (6.11) отвечает системе трех кинетических уравнений плюс всегда существующее уравнение баланса. Кроме того, во многих случаях большего числа переменных система может быть все-таки сведена к системе трех уравнений (например, при учете лимитирующих стадий и т.п.). Подчеркнем также связь с теорией колебаний. Характерное для теории колебаний уравнение второго порядка

$$\ddot{y} = f(y) \quad (6.15)$$

может быть приведено к эквивалентной системе (6.15) путем простой замены

$$\begin{cases} \dot{y} = x; \\ \dot{x} = f(y). \end{cases} \quad (6.16)$$

Вследствие этого в дальнейшем будем часто начинать с уравнений типа осциллятора, не уточняя как они возникают из химической кинетики.

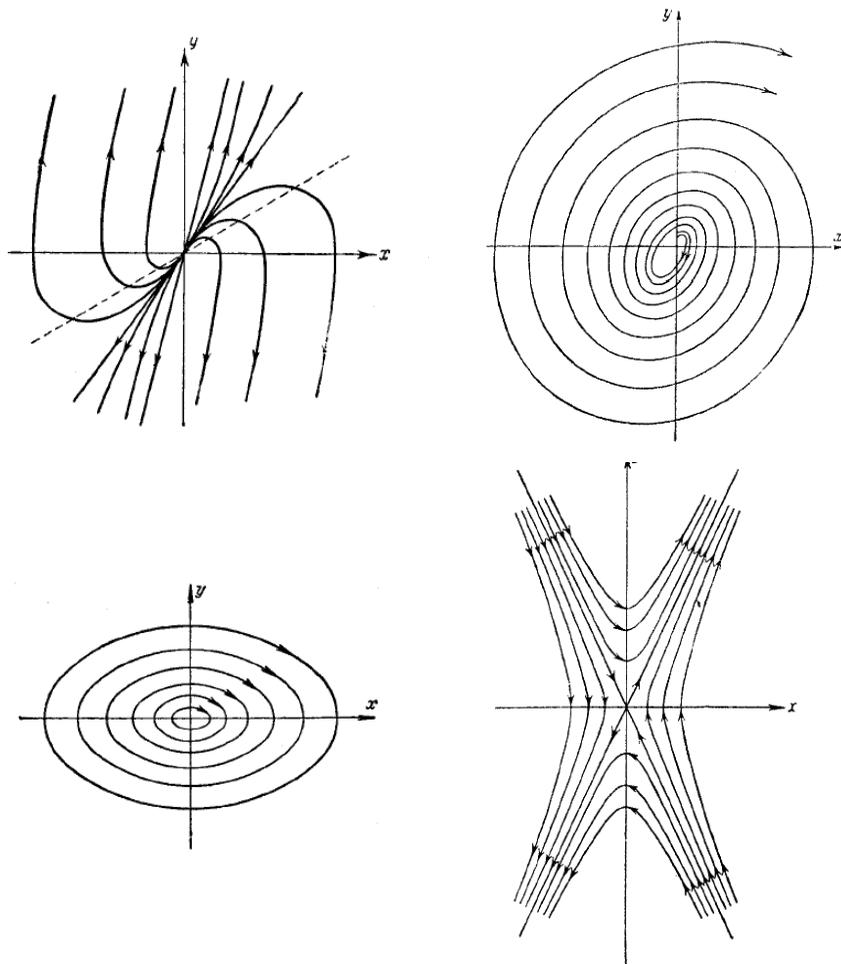


Рис. 6.1. Особые точки фазовой плоскости динамической системы (элементы фазового портрета) [12]

Структурные элементы фазового портрета. Еще более важными и интересными объектами, возникающими на фазовой плос-

кости, являются *предельные циклы*. Предельными циклами называются такие замкнутые фазовые траектории, к которым асимптотически стремятся (или от которых асимптотически отходят) все прочие фазовые траектории системы.

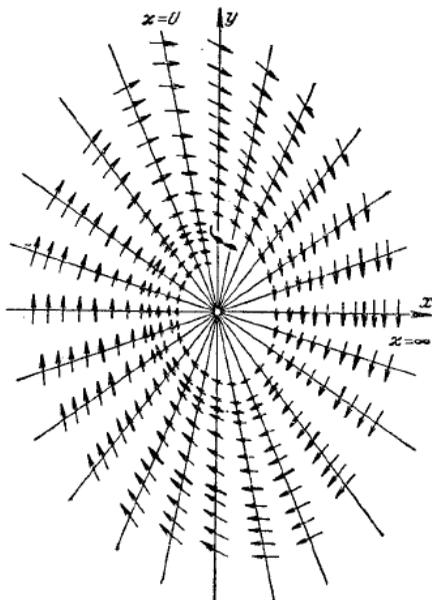


Рис. 6.2. Построение изоклин динамической системы [12]

Такие траектории называются *устойчивыми* или *неустойчивыми предельными циклами* соответственно. Предельные циклы следует отличать от просто *сепаратрис*: траекторий разделяющих области фазового пространства с различным типом фазовых траекторий. Так, на портрете седловой точки (см. рис. 6.1) прямые являются сепаратрисами. Мы рассмотрим предельный цикл на примере известной в биофизике реакции Белоусова – Жаботинского (реакции «химических часов») в следующем разделе (гл.7), посвященном биологическому действию лазерного излучения.

Проиллюстрируем все эти виды движения на примере *нелинейного осциллятора*:

$$\ddot{y} + f(y) = 0. \quad (6.17)$$

Пусть функция $f(y)$ такова, что $f(0) = 0$. Говорят, что система является *гамильтоновой*, когда в ней нет диссипации энергии, т.е. она обладает законом сохранения

$$\frac{1}{2} \dot{y}^2 + F(y) = E \quad F(y) = \int_0^y f(y') dy'. \quad (6.18)$$

Здесь постоянная E имеет смысл полной энергии, складывающейся из кинетической $y^2/2$ и потенциальной $F(y)$ энергий. Будем считать, что сила $f(y)$ не имеет особенностей. Тогда интеграл (6.18) в конечных пределах ограничен, и мы будем иметь дело с конечным значением потенциальной энергии. Для построения фазового портрета системы выберем фазовую плоскость, на которой по оси ординат отложены значения dy/dt , а по оси абсцисс – значения y . Решая (6.18) относительно y , получаем некую зависимость $dy/dt(y)$ в виде

$$\dot{y} = \pm \sqrt{2(E - F(y))}. \quad (6.19)$$

Это есть аналитическое выражение для интегральных кривых на фазовой плоскости. Как обычно, структура фазового портрета определяется особыми точками (нулями и экстремумами) функции $f(y)$. Рис. 6.3 иллюстрирует пример построения фазового портрета для случая функции $f(y)$, показанной в верхней части рисунка. Как видно из рисунка, фазовые траектории однозначно нумеруются значением полной энергии E . Тем нулям функции $f(y)$, в которых $df/dy < 0$ (максимумы $F(y)$), как можно видеть, отвечают седловые точки на фазовом портрете. Тем нулям $f(y)$, в которых $df/dy > 0$ (минимумы $F(y)$), отвечают особые точки типа «центр» (устойчивая особая точка). Периодическим колебаниям амплитуды отвечают замкнутые траектории, существующие внутри петли сепаратрисы. Заметим, что при всех значениях энергии имеются т.н. траектории, отвечающие неограниченным (инфинитным) движениям. Можно осуществлять выбор между всеми этими траекториями путем задания начальных условий, т.е. заданием координаты y и скорости dy/dt в начальный момент времени.

Рассмотрим теперь систему, напротив, имеющую *диссипацию энергии*. Диссипация может возникать, например, вследствие трения; пусть такое трение будет линейным по скорости (как в случае, например, жидкого трения). В этом случае такая динамическая система описывается уравнением

$$\ddot{y} + \alpha(1 - \beta y^2)\dot{y} + \omega_0^2 y = 0, \quad (6.20)$$

известным как уравнение или *осциллятор Ван-дер-Поля*. При $\alpha = 0$ это есть уравнение гармонического осциллятора, а при $\beta = 0$, $\alpha > 0$

(6.20) является уравнением линейного осциллятора с трением. Второе слагаемое является диссипативным. Как видим, если $\beta \ll 0$, то диссипативное слагаемое может менять знак. Это означает, что возможна как потеря энергии осциллятором, так и подкачка энергии в систему. (Подкачка энергии в систему за счет трения вовсе не является просто абстрактной возможностью. Как известно, она возможна, например, в случае обычного механического осциллятора, помещенного в поток жидкости и др.) Основные типы поведения динамических систем и особенности фазовых траекторий хорошо иллюстрируются данным примером. Прежде всего заметим, что (6.20) имеет единственную особую точку (стационарное решение) $y = 0$.

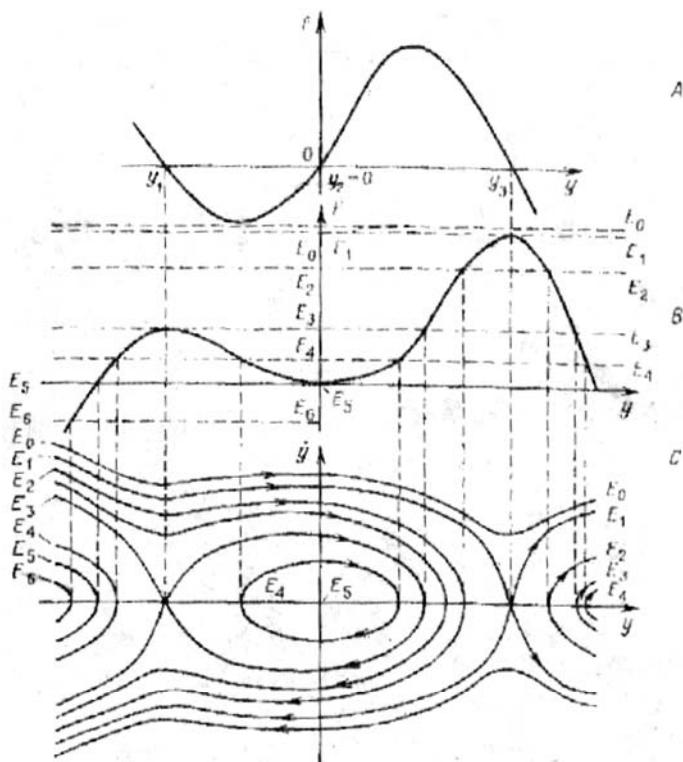


Рис. 6.3. Пример построения фазового портрета системы (6.18):
 А – вид функции $F(y)$; В – вид функции $f(y)$; С – фазовые траектории,
 отвечающие различным значениям энергии E [12]

При $\alpha = 0$ эта особая точка представляет собой центр, при $0 < \alpha < 2\omega_0$ – устойчивый фокус, при $\alpha > 2\omega_0$ – устойчивый узел. Соответственно при $-2\omega_0 < \alpha < 0$ возникает неустойчивый фокус и, наконец, при $\alpha < -2\omega_0$ – неустойчивый узел. Поступлению энергии в систему $\alpha < 0$ отвечает множитель $1 - \beta\omega^2$, описывающий так называемую *авторегулировку* ввода энергии. Эта авторегулировка приводит к тому, что система всегда находится в ограниченной области фазового пространства, содержащей начало координат. Бесконечно удаленная точка при этом неустойчива. Однако при $\alpha < 0$ начало координат неустойчиво. Поскольку система (6.20) других особых точек не имеет, а фазовые траектории на плоскости не пересекаются, то на фазовой плоскости обязательно существует устойчивый *предельный цикл*, т.е. траектория, к которой из достаточно широкого класса начальных условий притягиваются траектории системы. Иначе говоря, при $\alpha < 0$ в системе устанавливаются автоколебания, амплитуда и частота которых не зависят от начальных условий. На рис. 6.4 приведены типичные предельные циклы и на рис. 6.5 – соответствующие им осциллограммы колебаний ([13]).

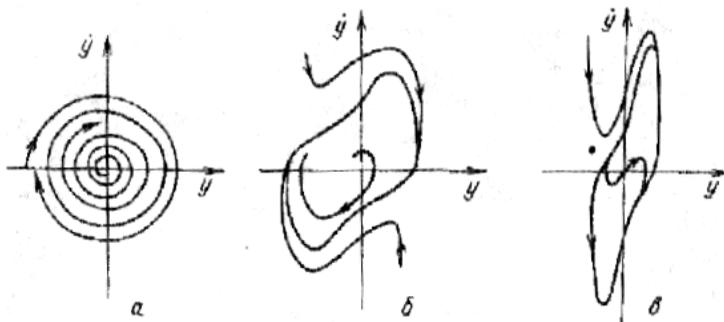


Рис. 6.4. Фазовые портреты, соответствующие уравнению Ван-дер-Поля (6.20), при $\beta = 1$ и различных значениях параметра нелинейности: *a* – квазигармонические колебания ($\alpha = 0,1$); *b* – сильно несинусоидальные колебания ($\alpha = -0,1$); *c* – релаксационные колебания ($\alpha = -10$) [12]

Во многих случаях возникновение автоколебаний обусловлено наличием у нуль-изоклин участка с падающей характеристикой («отрицательное сопротивление»). Графически такие нуль-

изоклины имеют N -, H -, S - и Z -образный вид. Поэтому при анализе динамической системы на фазовой плоскости полезно предварительно изображать нуль-изоклины $f(x, y) = 0$ и $\varphi(x, y) = 0$ системы $dx/dt = f(x, y)$ и $dy/dt = \varphi(x, y)$.

Вблизи предельных циклов при анализе асимптотического поведения фазовых траекторий иногда используется понятие *орбитной устойчивости*. Это понятие отражает следующее свойство системы: пусть $y_0(t)$ – замкнутая траектория, отвечающая предельному циклу Y_0 , а $y(t)$ – некоторая возмущенная траектория. Тогда предельный цикл Y_0 называется *орбитно-устойчивым* (или просто *устойчивым*), если расстояние ρ между траекториями $y_0(t)$ и $y(t)$ стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(Y_0, y(t)) = 0. \quad (6.21)$$

Подводя итог, отметим, что фазовое пространство динамических систем с одной степенью свободы (фазовая плоскость) может содержать комбинации только конечного или счетного числа рассмотренных выше структурных элементов. Для примера на рис. 6.6 показаны фазовые портреты динамических систем, содержащие одновременно несколько структурных элементов.

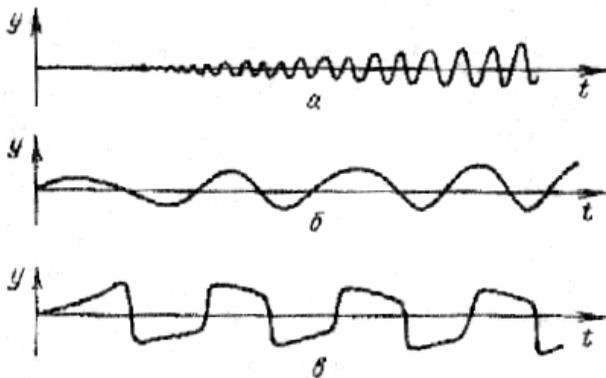


Рис. 6.5. Осциллограммы, иллюстрирующие характер установления и форму автоколебаний в системе (6.20). Они соответствуют фазовым портретам на рис. 6.4 [12]

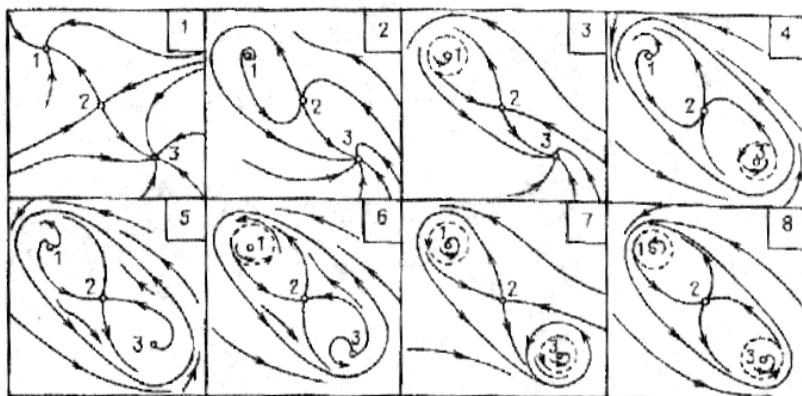


Рис. 6.6. Примеры фазовых портретов системы с тремя особыми точками. Сплошными замкнутыми линиями обозначены устойчивые предельные циклы, штриховыми – неустойчивые предельные циклы. На всех восьми фазовых портретах особая точка 2 – седло. На фазовых портретах 4, 5, 6, 8 – устойчивый предельный цикл охватывает все три состояния равновесия [12]

Отметим еще одно свойство нелинейных динамических систем. Как оказывается, качественный вид фазовых портретов не очень чувствителен к конкретному виду функций, входящих в исходное динамическое уравнение (6.17). Для фазового портрета определяющую роль играют лишь достаточно общие характеристики этих функций (нули, экстремумы, знаки производных и асимптотика функции $f(y)$). Описанное свойство принято называть *структурной устойчивостью динамической системы*.

6.3. Воздействие лазерного излучения на химический реактор

Имея теперь метод анализа динамических систем, проанализируем конкретные случаи действия излучения на химический реактор. Рассмотрим вначале *открытую по энерго- и массообмену систему* – проточный реактор идеального перемешивания, в котором протекает необратимая химическая реакция первого порядка $A \rightarrow B$. Если нет излучения, то динамика такого реактора описывается системой уравнений кинетики

$$\frac{dN}{dt} = -Nk \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) + \frac{v}{V}(N_0 - N) \quad (6.22)$$

и теплового баланса

$$c\rho V \frac{dT}{dt} = VWNk \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) + c\rho v(T_{\text{вх}} - T) - \eta S(T - T_s), \quad (6.23)$$

где N – плотность исходного вещества A и реакторе; N_0 – его плотность в потоке, поступающем в реактор; k и T_0 – константы реакции, v – объемная скорость поступления вещества в реактор и удаления получающейся смеси $A+B$; V – объем реактора; C и ρ – удельная теплоемкость вещества в реакторе и его массовая плотность, предполагаемые далее постоянными; W – теплота химической реакции в расчете на одну реагирующую частицу; $T_{\text{вх}}$ – температура поступающего в реактор вещества; η – константа теплообмена со стенками реактора, имеющими площадь S и температуру T_s . Предположение постоянства массовой плотности ρ эквивалентно предположению о том, что массы молекул A и B практически одинаковы. Поскольку скорости ввода и вывода реагентов предполагаем одинаковыми, то выполняется закон сохранения

$$N + M = N_{\text{вх}} = \text{const}, \quad (6.24)$$

где M – плотность вещества B в реакторе, а $N_{\text{вх}}$ – полная плотность смеси, вводимой в реактор. Мы учитываем, что в реактор может подаваться как чистое вещество A (тогда $N_{\text{вх}} = N_0$), так и смесь компонентов $A + B$ (тогда $N_{\text{вх}} > N_0$).

Как обычно, теперь «включим» лазерное излучение. Пусть мощность этого излучения равна P , а поглощательная способность смеси (т.е. показатель экспоненты в законе Ламберта – Бэра) равна

$$A = h(\sigma_A N + \sigma_B M), \quad (6.25)$$

где σ_a и σ_b — сечения поглощения излучений веществами A и B соответственно, предполагаемые постоянными, h – толщина реактора в направлении распространения излучения. Для упрощения уравнений введем переобозначения

$$q = \frac{Ph(\sigma_A + \sigma_B)}{kVW} \quad \mu = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\sigma_A + \sigma_B} \quad n_{\text{вх}} = N_{\text{вх}} \frac{W}{c\rho T_0};$$

$$\Phi = \frac{T}{T_0} \quad n = \frac{NW}{c\rho T_0} \quad n_0 = \frac{N_0W}{c\rho T_0} \quad \tau = kt; \quad (6.26)$$

$$\gamma = \frac{v}{kV} \quad \Phi_0 = \frac{c\rho v T_{\text{вх}} + \eta S T_s}{(c\rho v + \eta S) T_0} \quad \beta = \gamma + \frac{\eta S}{c\rho V k}.$$

Введенный здесь параметр μ (равный $-1 \dots 1$) характеризует *межмолекулярную селективность* лазерного воздействия: при $\mu = 1$ излучение поглощается веществом A , а при $\mu = -1$ – веществом B . В новых обозначениях динамика реактора при наличии лазерного излучения описывается следующими уравнениями

$$\frac{d\Phi}{dt} = \Psi(n, \Phi) = n \exp\left(-\frac{1}{\Phi}\right) + \beta(\Phi_0 - \Phi) + q\left(\mu n + \frac{1-\mu}{2} n_{\text{вх}}\right);$$

$$\frac{dn}{dt} = F(n, \Phi) = -n \exp\left(-\frac{1}{\Phi}\right) + \gamma(n_0 - n). \quad (6.27)$$

Параметр μ можно изменять в эксперименте путем выбора длины волны излучения, соответствующей различным величинам сечения поглощения каждого вещества. Из вида полученных уравнений легко понять, что структура их решений качественно меняется при изменении параметра селективности μ . Это означает, что изменение только длины волны излучения при прочих равных условиях (т.е. одинаковых начальных условиях, одной и той же мощности и т.п.) может качественно менять динамическое поведение системы.

Для иллюстрации этого на рис. 6.7 показаны временные зависимости концентрации n для значений $\mu = 1, 0, -1$ при некоторых фиксированных значениях всех прочих параметров задачи. В случае $\mu = 1$ излучение поглощается исходным веществом и система выходит на стационарное состояние, отвечающее небольшой наработке продукта реакции. При $\mu = 0$ система постепенно выходит на стационарное состояние с большим выходом продукта. Когда же $\mu = -1$, т.е. когда поглощение осуществляется только продуктом реакции, система выходит на режим незатухающих колебаний. Тем самым, если изменять лазерные параметры – интенсивность излучения и селективность воздействия, то можно реализовать достаточно широкий набор стационарных и колебательных режимов.

Между этими режимами возможны разнообразныe переключения, например, переключения между устойчивыми стационарными состояниями (*бистабильность*, см. ниже), между устойчивым стационарным состоянием и автоколебательным режимом и т.п.

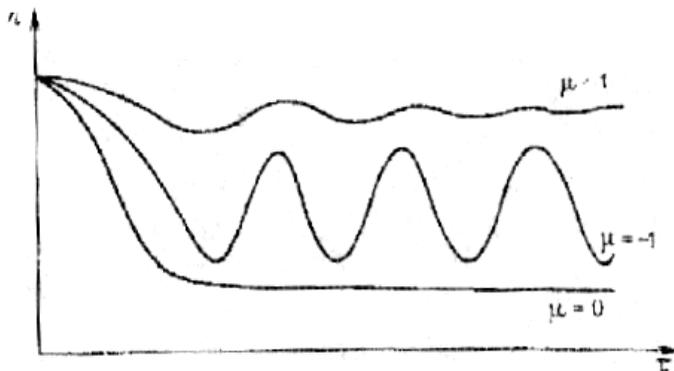


Рис. 6.7. Динамика проточного реактора при различных параметрах селективности лазерного воздействия [12]

Как теперь знаем, все многообразие возможных изменений режимов проточного реактора при варьировании лазерных параметров с точки зрения теории колебаний обусловлено, главным образом, изменением числа и типа особых точек динамической системы, что приводит к изменению топологии ее фазового портрета. Тем самым, можно предсказывать существование качественно различных режимов даже не решая (6.27), а лишь путем анализа изменения топологии фазового портрета при изменении параметров лазерного воздействия.

Бистабильность. Выше мы рассмотрели открытую по энергообмену и по массообмену лазерно-химическую систему. Обратимся теперь к более простой *закрытой* по массообмену системе. Оказывается, даже в такой системе может наблюдаться еще более интересный характер поведения — упоминавшаяся выше *бистабильность*. Рассмотрим закрытый массообмену реактор, в котором протекает обратимая химическая реакция



Уравнение кинетики этого реактора имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = k_A(1-n)\exp\left(-\frac{T_A}{T}\right) - k_B n \exp\left(-\frac{T_B}{T}\right), \quad (6.29)$$

где n – концентрация компонента A ; $(1-n)$ – концентрация компонента B ; k_A , k_B и T_A , T_B – константы и энергии активации прямой и обратной реакций; T – температура.

В равновесных условиях такая система характеризуется так называемой *константой химического равновесия*, определяемой отношением исходного и конечного продуктов в условиях равновесия:

$$K(T) \equiv \frac{B}{A} = \frac{1-n}{n} = \frac{k_B}{k_A} \exp\left(\frac{T_A - T_B}{T}\right). \quad (6.30)$$

Для определенности положим, что $T_A > T_B$.

Равновесная концентрация компонента A , как следует из (6.30), является гладкой монотонно растущей функцией температуры

$$n = n_1(T) = \left(1 + \frac{k_B}{k_A} \exp\left(\frac{T_A - T_B}{T}\right)\right)^{-1}. \quad (6.31)$$

Характерный график этой функции приведен на рис. 6.8. При лазерном нагреве температура среды, естественно, растет с увеличением интенсивности лазерного излучения, что согласно (6.30) смещает реакцию в сторону увеличения концентрации компонента A . Но если именно этот компонент преимущественно поглощает лазерное излучение, то рост температуры приводит к дальнейшему увеличению ее концентрации, увеличивает поглощающую способность среды и, тем самым, ускоряет рост температуры реакционной смеси. Иными словами, в системе устанавливается *положительная обратная связь между тепловой и химической степенями свободы*.

Для этого случая уравнение теплового баланса имеет вид

$$c\rho h \frac{dT}{dt} = NhI\sigma_A n - \eta(T - T_0), \quad (6.32)$$

где N – плотность смеси молекул A и B ; σ_A – сечение резонансного поглощения излучения веществом A ; $I = P/S$ – интенсивность излу-

чения; h – линейный размер реактора по направлению распространения излучения; ρ – плотность; c – удельная теплоемкость смеси, по предположению неизменная; T_A – температура стенок реактора; η – константа теплообмена. (Здесь пренебрегаем тепловым эффектом реакции.)

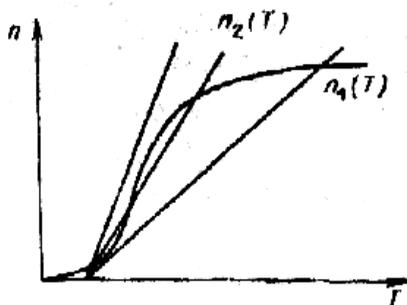


Рис. 6.8. Типичные графики нуль-изоклин кинетического уравнения $n_1(T)$ и уравнения теплового баланса $n_2(T)$ (прямые). Особые точки отвечают пересечению $n_1(T)$ и $n_2(T)$ [2]

Тогда условие $dT/dt = 0$ определяет нуль-изоклину уравнения теплового баланса

$$n = n(T) = \frac{\eta(T - T_0)}{NhI\sigma_A}. \quad (6.33)$$

Очевидно, это – прямая. Эта функция также приведена на рис. 6.8. Очевидно, пересечения нуль-изоклин $n_1(T)$ и $n_2(T)$ определяют стационарные состояния рассматриваемой системы. Изображенная на рис. 6.8 диаграмма аналогична известным в физике горения диаграммам Н.Н. Семенова.

Наклон прямой $n_2(T)$ меняется при изменении интенсивности лазерного излучения. Как видно из рис. 6.8, число стационарных состояний может при этом меняться с одного до трех. Последний случай – наличие нескольких устойчивых особых точек – отвечает так называемой термохимической *бистабильности*.

Значение интенсивности, при котором появляется уже два возможных решения вместо одного, называется *точкой катастрофы*. Такое название пришло из теории катастроф – математической дисциплины, изучающей появление неоднозначных решений в системах уравнений.

Отметим, что при неселективном поглощении излучения равновесное состояние единственно, и в рассматриваемой задаче бистабильность невозможна. Явление термохимической бистабильности можно описать в несколько иной форме. Исключим из системы уравнений $n = n_1(T)$ и $n = n_2(T)$ температуру T и получим зависимость стационарной концентрации n от интенсивности излучения:

$$I = \frac{I_0}{n} \left(\frac{T_A - T_B}{T_0} \ln^{-1} \left(\frac{1-n}{vn} \right) - 1 \right), \quad (6.34)$$

где $v = k_B/k_A$, $I_0 = \eta T_0 / (Nh\sigma_A)$.

Характерные графики зависимости (6.34) приведены на рис. 6.9. Как видно, в зависимости от параметров системы, кривая $n(I)$ либо однозначна (рис. 6.9, а), либо трехзначна (рис. 6.9, б). На рис. 6.9, б видно, что в интервале интенсивностей от I_1 до I_2 имеются три стационарных состояния, из которых устойчивы только два (особые точки типа «узел»), лежащие на верхней и нижней ветвях кривой $n(I)$, где $dn/dI > 0$.

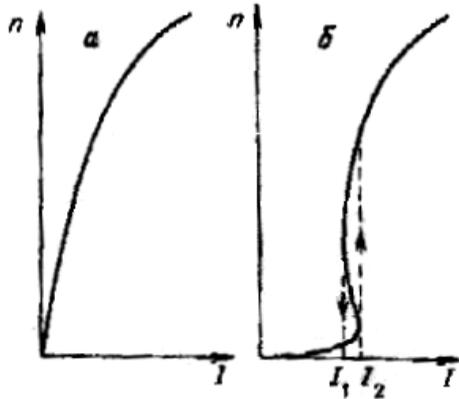


Рис. 6.9. Монотонная однозначная (а) и бистабильная (б) зависимости концентрации n от интенсивности I падающего лазерного излучения [2]

Решение, лежащее на промежуточной ветви, где $dn/dI < 0$, неустойчиво (седловая особая точка). Такое сосуществование двух устойчивых положений равновесия приводит к бистабильности системы, отмеченной выше. Рис. 6.9 удобен тем, что иллюстрирует гистерезисные явления в бистабильной термохимической системе. Гистерезисная петля, возникающая при непрерывном изменении интенсивности сначала в одну, а затем в обратную сторону, пока-

зана на рис. 6.9, б стрелками. Добавим, что гистерезисные явления могут наблюдаться и при изменении других параметров задачи, например температуры стенок реактора T_g .

Экспериментальный пример. Описанное выше явление наблюдалось в экспериментах по стимулированию реакции $S_2O_6F_2 \leftrightarrow \leftrightarrow 2SO_3F$ излучением аргонового лазера мощностью до 2,5 Вт на длине волны 488 нм. Экспериментально полученные зависимости поглощения среды от мощности излучения приведены на рис. 6.10. Видно, что при уменьшении температуры реактора ниже некоторой определенной, равной примерно 400 К, возникают гистерезисные явления. Характерные времена переключения между двумя устойчивыми состояниями в случае бистабильности составляют десятые доли секунды.

Рассмотренный пример демонстрирует возможность лишь простейшей трансформации фазового портрета системы при медленном изменении интенсивности облучения или температуры стенок реактора система с одним устойчивым узлом переходит в систему с двумя устойчивыми узлами, между которыми находится седло, причем предельные циклы и, соответственно, автоколебания невозможны.

Дополнительные обратные связи при ИК-воздействии. Заметим, что принципиальным для появления сложного поведения системы химических реакций под действием излучения являлось существование обратной связи между состоянием системы и параметрами лазерного излучения. Но, как оказалось, рассмотренные механизмы обратной связи не являются единственно возможными.

Здесь надо принять во внимание, что в зависимости от выбора длины волны механизм формирования обратной связи между излучением и концентрацией поглотителя может быть различен. Обычно хорошо разделяются два диапазона длин волн, в каждом из которых модель (5.9), (5.14) требует своих видоизменений. Это – видимый и УФ-диапазоны (сюда же можно отнести ближний ИК диапазон с длинами волн 1 – 2 мкм), где $\hbar\omega \gg k_B T$, и дальний ИК-диапазон (длины волн 5 – 10 мкм), где $\hbar\omega \sim k_B T$. В видимой и УФ-областях спектра, как видели, существенную роль могут играть фотохимические процессы с участием фотовозбужденных молекул (обычно это возбужденные электронные состояния). При этом характерные времена таких фотохимических процессов, естественно,

сопоставимы с характерным временем столкновительных процессов. Поэтому, если помимо чисто тепловой, протекает еще и фотохимическая реакция, то полное описание кинетики реакций под действием видимого или УФ-излучений требует включения в модель типа (5.9), (3.12) дополнительных уравнений, описывающих фотохимические процессы. Следует также учитывать, что в силу условия $\hbar\omega \gg k_B T$ сечения поглощения излучения в этих областях спектра практически не зависят от температуры существенных степеней свободы системы.

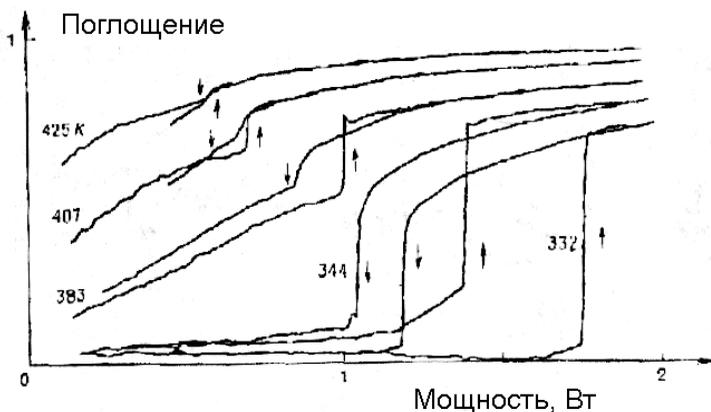


Рис. 6.10. Экспериментальные зависимости поглощения среды с обратимой реакцией $S_2O_6F_2 \leftrightarrow 2SO_3F$ от мощности лазерного излучения; числа у кривых – начальная температура (из [12])

Качественно иной является ситуация в дальнем ИК-диапазоне [12]. В силу условия $\hbar\omega \sim k_B T$ фотохимические каналы реакции, разумеется, обычно не реализуются. Стабильные молекулы, как известно, имеют энергии активации или диссоциации $E_A \gg k_B T$. Поэтому при умеренной интенсивности излучения такие каналы маловероятны. Только высокие интенсивности, приводящие к существенно многофотонным процессам возбуждения, могут создавать микроскопическую неравновесность, при которой существенны фотохимические ИК-каналы реакции (см. гл. 2). Если мы имеем дело с умеренными интенсивностями, то среда остается микроскопически равновесной, и изменение концентрации компонентов определяется обычным уравнением макроскопической кинетики типа

уравнения (6.9). Однако принципиальной при этом оказывается зависимость сечения поглощения от длины волны излучения и температуры среды, качественно меняющая уравнение теплового баланса.

При изменении температуры распределение частиц по энергетическим уровням меняется в соответствии с больцмановским законом:

$$n(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (6.15)$$

Сечение поглощения излучения при разрешенном правилами отбора переходе между двумя уровнями энергии E_i и E_f определяется соотношением

$$\sigma(\omega, T, \Delta E) = \sigma(\omega, \Delta E) n(E_i) [1 - n(E_f)], \quad (6.16)$$

где $\Delta E = E_f - E_i$, а $\sigma(\omega, \Delta E)$ есть сечение элементарного акта поглощения. Если правилами отбора допускается несколько типов переходов для излучения с энергией кванта $\hbar\omega = \Delta E$, то в (5.16) следует провести суммирование по всем разрешенным переходам. Сечение $\sigma(\omega, \Delta E)$ имеет острый максимум при $\hbar\omega = \Delta E$. В ИК-диапазоне, как уже говорилось, $\hbar\omega \sim k_B T \sim 0,1$ эВ. Заметим, что такие энергии обычно соответствуют колебательно-вращательным переходам.

Из сопоставления (5.15) и (5.16) видно, что при $\hbar\omega = \Delta E \sim k_B T$ сечение $\sigma(\omega, \Delta E)$ сильно зависит от температуры. Так, например, при колебательном переходе $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$ числа заполнения начального и конечного уровней пропорциональны соответственно $n(E_i) \sim \exp[-\Delta E/k_B T]$ и $n(E_f) \sim \exp[-2\Delta E/k_B T]$. При $k_B T < \Delta E$ сечение перехода зависит от температуры аррениусовским образом:

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_0(\omega) \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (6.17)$$

Уместно заметить, что при электронных переходах, как правило, $\hbar\omega \sim \Delta E \sim 1$ эВ, что существенно превышает тепловую энергию $\hbar\omega \sim k_B T$. Поэтому число заполнения основного уровня ($E_i = 0$) близко к единице ($n(E_i) = 1$), а первый же возбужденный уровень $E_f \sim 1$ эВ практически свободен, т.е. $n(E_f) = 0$. Тогда, как это видно

из (6.17), сечение $\sigma(\omega, \Delta E, T)$ с точностью до экспоненциально малых поправок не зависит от температуры:

$$\sigma(\omega, T, \Delta E) = \sigma(\omega, \Delta E). \quad (6.18)$$

Соотношение (6.17) иллюстрирует существование температурной зависимости сечения резонансного поглощения в ИК-диапазоне. В действительности это выражение является упрощенным, так как в нем не учтен целый ряд существенных факторов, таких как температурная зависимость ширины линии Γ , наличие доплеровского сдвига, многомодовость колебательного спектра молекул и т.д.

В спектроскопии молекул при изучении температурной зависимости сечения поглощения принято выделить так называемые горячие полосы [3]. Под ними понимаются такие линии спектра поглощения, которые становятся наблюдаемыми при ненулевой температуре среды и интенсивность которых растет с ростом температуры. Горячие полосы отвечают переходам из термически возбужденных колебательных состояний. Простейшим примером горячей полосы является линия поглощения при колебательном переходе $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$, температурная зависимость сечения которого передается формулой (6.17). Легко понять, что при достаточно высоких температурах интенсивность горячей полосы перестает возрастать (и может даже убывать) с ростом температуры, что связано с тепловым заполнением того уровня E , на который происходит поглощательный переход $I \rightarrow f$. Другой причиной возникновения горячих полос являются переходы на комбинационных частотах, что возможно только при наличии колебательного ангармонизма. При этом в формирование таких переходов включаются разные колебательные моды молекул. В отличие от предыдущего случая отстройка частоты и вероятность перехода определяются величиной межмодового ангармонизма.

Из сказанного явствует, что в ИК-области спектра при изменении длины волны излучения температурная зависимость сечения поглощения может качественно меняться. Рис. 6.11 иллюстрирует типичные зависимости сечения поглощения от температуры на конкретном примере молекулы SF_6 в спектральной области генерации CO_2 -лазера.

Следовательно, в ИК-области уравнение теплового баланса должно учитывать зависимость лазерного энерговклада от длины волны λ и температуры T . Такая двухпараметрическая зависимость сечений поглощения приводит к качественным отличиям в динамике системы по сравнению с моделью (6.9), в которой сечение считалось не зависящим от температуры.

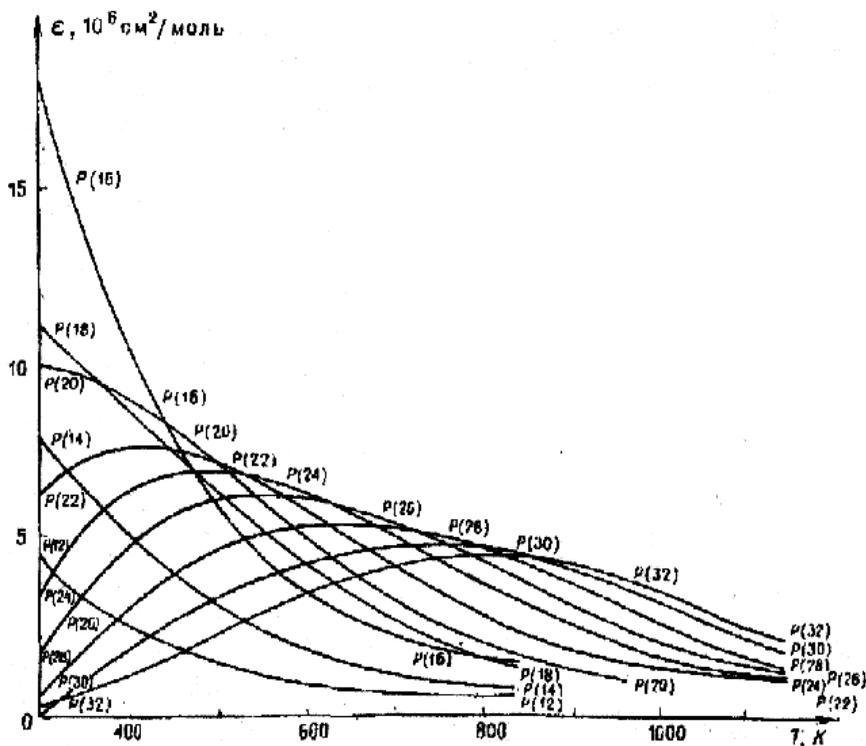


Рис. 6.11. Типичные зависимости линий поглощения молекул SF_6 от температуры газа на различных линиях генерации CO_2 -лазера [12]

Обычно для простоты зависимость сечений от длины волны температуры можно включать в виде:

$$\sigma_A = \sigma_A^{(0)}(\lambda) \exp\left(-\frac{T^*}{T}\right) \quad \sigma_B = \sigma_B^{(0)}(\lambda) \exp\left(-\frac{T^*}{T}\right). \quad (6.18)$$

Это теперь должно добавляться к приведенным выше уравнения химического реактора.

Как уже говорилось, для существования предельного цикла обязательно должна быть положительная обратная связь продукта с излучением. Автоколебания могут появляться и за счет эффектов, связанных со стенками реактора. Для иллюстрации можно воспользоваться уже рассмотренным примером пиролиза $A \rightarrow B$ с тем лишь отличием, что лазерное излучение поглощается исходным веществом A , а не продуктом пиролиза B .

Пусть, кроме того, теплоемкость холодильника (стенок) не бесконечна и температура стенок растет с увеличением теплового потока. Рис. 6.12 показывает тогда, как на гистерезисную кривую «наматывается» траектория изображающей точки, что и свидетельствует о существовании предельного цикла.

Движение по предельному циклу, как видим, имеет явно выраженную фазу разогрева системы (нижняя часть), когда поглощающего вещества много, и фазу остывания (верхняя часть), когда поглощающего вещества мало.

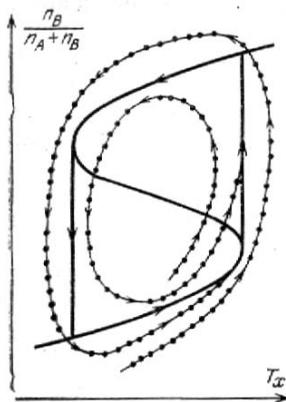


Рис. 6.12. Предельный цикл при резонансном вкладе энергии в разлагающееся вещество при лазерном пиролизе по схеме $A \rightarrow B$ [12]

Многомерные задачи. Аттракторы. Выше мы рассматривали, в основном, случаи воздействия непрерывного лазерного излучения. В более общем случае в число параметров, определяющих положение точки катастрофы, наряду с интенсивностью может входить и длительность облучения. Ситуация в этом случае становится еще более многообразной. Особенно это существенно тогда, когда *реагентов и продуктов реакций много.*

Когда число реагентов мало, как мы видели, могут проявиться достаточно хорошо известные периодические решения, представляемые предельными циклами в фазовом пространстве. Обычно в одной фазе цикла доминируют поглощение энергии и нагрев смеси реагентов, в другой его фазе поглощение меньше теплотеря и смесь остывает.

В принципе, при большом числе реагентов поведение системы может быть сходным с описанным. Однако здесь иногда приходится уже отходить от простого понятия динамической (т.е. полностью детерминированной) системы: теперь может появляться определенная стохастичность поведения. Вместе с устойчивыми особыми точками (стационарными решениями) предельные циклы являются самыми простыми *предельными множествами*, к которым стремятся фазовые траектории систем нелинейных дифференциальных уравнений. В *многомерных задачах топология предельных множеств* обычно гораздо более сложная. Как правило, они захватывают существенную область фазового пространства и имеют в нем весьма сложную геометрическую структуру. В результате фазовые траектории, стремящиеся к таким предельным множествам, оказываются нерегулярными и, по существу, являются *случайными*. Источником этой нерегулярности является сильная зависимость конкретного хода траектории от небольшого изменения начальной точки или параметров системы. В силу этой стохастичности поведения такие предельные множества называются *стохастическими аттракторами*. Математически наиболее полно изучен трехмерный стохастический аттрактор трех нелинейных связанных дифференциальных уравнении первого порядка, называемый *странным аттрактором Лоренца*.

Типичный вид фазовой траектории, соответствующей странному аттрактору Лоренца, приведен на рис. 6.13. Для более детального изучения этих вопросов нетрудно найти множество литературы, например, книгу Постона и Стюарта «Теория катастроф и ее приложения».

Любопытно, что изначально этот аттрактор был получен при описании атмосферных процессов в метеорологии. Отметим некоторые качественные черты этого аттрактора. Стохастический аттрактор Лоренца представляет собой «результат взаимодействия» двух «вихрей» в трехмерном пространстве. Траектории движения, устой-

чивые в плоскости xu и неустойчивые по направлению оси z , соответствуют одному вихрю, другому «вихрю», напротив, отвечает устойчивость в плоскости yz и неустойчивость по направлению оси x . При этом «основание» одного вихря попадает на «раствор» другого и наоборот. Как говорят, вследствие взаимодействия этих двух вихрей возникает стохастическая неустойчивость фазовых потоков.

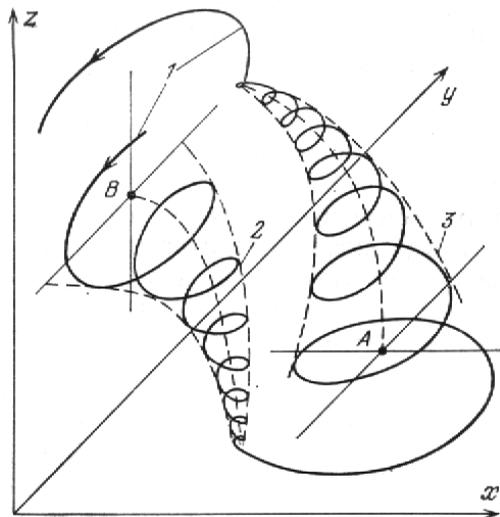


Рис. 6.13. Стохастический аттрактор Лоренца: точка A устойчива в плоскости xu и неустойчива в направлении z ; точка B устойчива в плоскости $y-z$, но неустойчива в направлении x ; траектория изображающей точки I , попадая в область притяжения B , по поверхности через воронку 2 попадает на плоскость xu , где, попав в область притяжения точки A , по воронке 3 возвращается на плоскость yz , но уже в другую точку области притяжения B [12]

Стохастические аттракторы занимают практически весь объем фазового пространства в случае сильно взаимодействующих систем большой размерности. Системы большой размерности, в общем-то нередко встречаются в задачах химии. Для того, чтобы реализовалось описанное поведение системы, требуются помимо этого также обратные связи между параметрами системы. Тогда, если лазерное излучение, воздействуя на такую сложную химическую систему, выводит ее из положения равновесия (из устойчивого стационарного состояния), то она как раз и попадает в область притяжения стохастического аттрактора. Это означает, что концентрации

всех веществ, возможных по химизму реакций, оказываются величинами одного порядка, сложным, нерегулярным образом изменяющимися во времени, т.е. в сущности, случайными.

Важно, что именно вследствие таких процессов в ходе лазерных термохимических реакций удается получить такие вещества, образование которых вообще невозможно в ходе реакций обычных, тепловых. Примером является пороговое по интенсивности лазерного излучения образование аммиака из смеси кислорода, азота и паров воды под действием излучения CO_2 -лазера, резонансно поглощаемого молекулами H_2O . (Химическая схема такого процесса чрезвычайно сложна и включает в себя около тридцати уравнений). Подробнее этот пример рассмотрен в [2].

Добавим также следующее замечание. В предыдущем рассмотрении обратные связи, приводящие к потере устойчивости стационарных решений уравнений химической кинетики, привносились в химию через уравнение теплового баланса за счет временных (или же частотных, т.е. резонансных по частоте поглощения) свойств излучения, вкладывающего энергию в систему. Пространственное распределение поля при этом игнорировалось. Однако важно заметить, что создание определенных пространственных структур поля, также как и учет конвекции или диффузии, тоже может приводить к потере устойчивости. Как следствие, *пространственное распределение поля* является еще одним управляющим параметром для задач лазерной химии.

Контрольные вопросы

1. Каковы физические причины возникновения колебаний концентраций реагентов в системах химических реакций под действием лазерного излучения?

2. Как строится и чем определяется фазовый портрет нелинейной динамической системы? Какие выводы позволяет сделать фазовый портрет?

3. Каковы условия появления предельных циклов?

4. Какие физические механизмы могут приводить к появлению обратных связей между состояниями химического реактора и параметрами излучения?

5. Что такое странный аттрактор?

Глава 7. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Сам факт мощного (и управляемого) химического действия лазерного излучения, которое мы рассматривали выше, вызывает вопрос о практическом использовании такого излучения в медико-биологических задачах. В настоящее время именно биологическое действие лазерного излучения представляет наибольший практический интерес и, вместе с тем, относится к наименее ясным вопросам лазерной физики. Парадоксально, но эта неясность связана не с недостатком результатов, а, напротив, с огромным количеством разнообразных экспериментальных данных. При этом наиболее загадочным оказалось действие низкоинтенсивного лазерного излучения, которое подробнее мы рассмотрим в данной главе.

Видимо, следует оставить в стороне примитивные и часто совсем шарлатанские интерпретации биологического действия лазерного излучения типа «энергоинформационного поля», «биополя» и др., которые не имеют смысла уже потому, что пока не предсказали ни одного эффекта. Нельзя сказать, что эти объяснения противоречивы. Более того, такие объяснения всегда «правильны», поскольку, за счет смутных (умозрительных) определений невероятно большого числа основных понятий, они *в принципе* не могут содержать никаких противоречий. Как следствие, эти модели всякий раз легко модифицируются при объяснении новых наблюдений. Ясно, что все это является просто формой средневековой схоластики и не может иметь отношения к серьезной науке, которая всегда имеет целью давать *проверяемые* предсказания, а не просто объяснения.

Невозможно рассматривать методы анализа процессов в каком-либо объекте, не ознакомившись, хотя бы кратко, с основными свойствами этого объекта. Поэтому для анализа биологического действия лазерного излучения приведем некоторые сведения из биологии и биофизики. Эти сведения, конечно, ни в коей мере не составляют содержание биофизики, а лишь акцентируют внимание на некоторых (важных для дальнейшего) особенностях живых организмов.

Некоторые сведения из биофизики. Строение биологических объектов. Прежде всего необходимо представлять себе строение биологических объектов. Основным – всегда имеющимся – элементом биообъектов является *клетка* (см. рис. 7.1). Клетка ограничена в пространстве *клеточной мембраной*, представляющей собой двойной слой молекул фосфолипидов. Фосфолипид, как ясно из названия, это молекула, состоящая из липидного (аналогичного жирам, и следовательно, гидрофобного) и фосфатного (гидрофильного) остатков. Такие, как говорят, амфифильные молекулы, оказавшись в воде стремятся упаковаться таким образом, чтобы «экспонировать» в воду свои гидрофильные остатки и максимально «скрыть» от воды гидрофобные. Такие упаковки, естественно, просто минимизируют свободную энергию системы. Это приводит ко множеству вариантов упаковок, одной из которых и является двойной слой: гидрофильные остатки верхнего слоя и нижнего направлены наружу, а между ними «скрыты» гидрофобные липидные остатки. Часто, имея в виду клеточную мембрану, говорят просто «билипидный слой».

Обмен веществом с внешней средой в клетке осуществляется за счет мембранных *белков* («машин», в общем случае выполняющих довольно сложные функции). Так, трансмембранные белки образуют т.н. *ионные каналы*, через которые проходят ионы определенного сорта в зависимости от состояния белка.

Внутри клетки содержатся *органеллы*: *ядро*, *рибосомы*, *митохондрии* и, в зависимости от клетки, другие органеллы (комплекс Гольджи и т.п.). Каждая органелла также окружена либо мембраной, либо, чаще, белковой оболочкой. В ядре находится основной генетический материал клетки: молекулы *ДНК* (*дезоксирибонуклеиновой кислоты*), зафиксированные в т.н. *хромосомах* с помощью белков-гистонов. Все молекулы ДНК представляют собой линейные (в спиральной конформации) полимерные макромолекулы, образованные всего четырьмя мономерными элементами (*нуклеотидами*): *аденином (А)*, *цитозином (С)*, *гуанином (G)* и *тимином (Т)*. Информация закодирована в последовательности нуклеотидов.

Основными исполнительными элементами клетки являются *белки*. Синтез белков, необходимых клетке, происходит в рибосомах по информации, считанной в ДНК и перенесенной к рибосоме с помощью *транспортного РНК* (*рибонуклеиновой кислоты*, ана-

лог ДНК, в котором нуклеотид тимин заменен *урацилом*). Все белки состоят из всего 20 аминокислот (точнее, 27 с учетом растительных клеток). Известно, что каждая аминокислота белка в ДНК кодируется тройкой (т.н. «триплетом») нуклеотидов. Белки представляют собой линейные полимерные макромолекулы, в которой мономеры – аминокислоты – связаны так называемой *полипептидной цепью*. Последовательность аминокислот называется *первичной структурой белка*. В пространстве эта цепь упакована обычно сложным, неупорядоченным, но вовсе не случайным (т.е. вполне закономерным) образом. Пространственная структура макромолекулы называется ее *конформацией*. Для каждого белка существует огромное количество возможных конформаций. «Осмысленные» функции (например, ферментативный катализ) белки осуществляют только в какой-то определенной конформации, называемой *нативной*. Конформации относят к *вторичной структуре* белка. Как теперь известно, первичная структура белка полностью определяет его нативную конформацию. Различают также более высокие уровни организации белков: так называемые *третичные и четвертичные* структуры.

Основные химические процессы в клетках осуществляются с помощью белков в т.н. реакциях *ферментативного катализа*, где белки играют роль высокоспецифичных катализаторов. Молекула исходного вещества – *субстрат* – «захватывается» определенным конформационным элементом белка-фермента – так называемым *активным центром*. Белок, претерпевая последовательность конформационных переходов, вызванных неравновесностью нового состояния (белок + субстрат), превращает субстрат в *продукт*, который отщепляется от белка. Обратными конформационными переходами белок возвращается в нативную конформацию.

Для осуществления этих и большинства других процессов в клетке требуются затраты энергии. Основной «энергетической» молекулой является *аденозинтрифосфорная кислота (АТФ)*. Эта молекула выделяет энергию при расщеплении до *АДФ и АМФ (аденозиндифосфорная и аденозинмонофосфорная кислота)*. Накопление энергии – синтез АТФ за счет приходящих реагентов происходит в митохондриях.

Заметим, что все это – только общая грубая схема клетки. В действительности клетки могут сильно различаться по строению.

Так, например, характерные размеры большинства клеток – от 1 до 10 мкм, однако, клетки нервной ткани – *нейроны* могут иметь отростки – *аксоны* длиной около метра; существуют клетки, не имеющие ядра (например, эритроциты) и т.п.

Вся приведенная здесь информация является просто описанием, известным из биологии [14]. Отсюда еще никак не следуют базовые *физические принципы функционирования живых систем*. Эта задача относится к основным принципам биофизики.

Физические принципы существования живых организмов. *Биофизика*, как явствует из ее названия, область *физики*, призванная объяснять явления биологии с помощью физических принципов. Следовательно, можно ожидать, что пользуясь принципами биофизики, можно значительно облегчить нашу задачу – предсказание *биологического действия лазерного излучения*.

В действительности положение дел несколько более сложно. Дело в том, что как физическая дисциплина, биофизика не только далека от завершения, но даже сами основные принципы этой науки пока остаются спорными. В результате биофизика не является единой наукой, исходящей из общих законов, а скорее представляет собой набор моделей, более или менее правильно описывающих частные явления.

Совершенно очевидно, что все биологические объекты *всегда и полностью подчиняются общим законам природы*, в том числе *законам физики*. Тем самым, физика полностью применима для описания явлений в биологии. Другой вопрос, является ли это описание *достаточным*, или должны быть введены какие-то дополнительные новые базовые положения биофизики. В 70 – 80 годы доминировал взгляд, что законов физики достаточно для объяснения биологических явлений. В настоящее время большинство исследователей склоняются к противоположной точке зрения. В качестве примера можно привести позицию патриарха отечественной биофизики Л.А. Блюменфельда, с которым автору посчастливилось быть лично знакомым: если в статьях 70-х годов Блюменфельд отстаивал сведение биологических явлений к чисто физическим процессам, то к концу жизни он явно пересмотрел свои взгляды [15].

Другая сложность, лежащая в основании биофизики, связана с различием в методах анализа в биологии и в физике. Очевидно, биофизика должна опираться на данные, полученные в биологии.

Полученные в опытах данные, естественно, должны обобщаться для выяснения более общих закономерностей. Это одинаково в физике и биологии. Но метод оказывается разным: так, в биологии принято так называемое *финалистическое описание*, т.е. объяснение по принципу «это для того, чтобы..»; в физике, напротив, описание должно быть *каузальным* (т.е. причинно-следственным) – «это потому, что..». К счастью, это противоречие, как показал М.В. Волькенштейн, скорее кажущееся: так, в физике, любой закон, формулирующийся с помощью какого-либо вариационного принципа, также может быть сведен к биологической форме «для того, чтобы..». (Например, по принципу Ферма, свет «выбирает траекторию на границе двух сред так, чтобы время пути было минимальным..» и т.п.). Заметим, что в основе всех пяти основных физических теорий лежат некие вариационные принципы. Видимо, так должно быть и в биофизике. Другое дело, что соответствующие биологии вариационные принципы пока еще не полностью определены. Однако изложим то, что уже ясно.

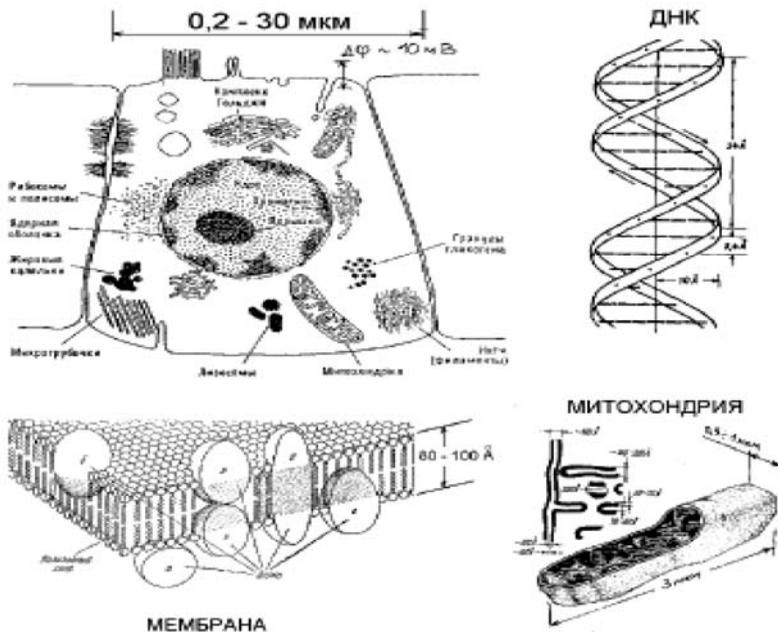


Рис. 7.1. Схема строения клетки, мембраны и митохондрий

С точки зрения физики биологические объекты представляют собой *самоподдерживающиеся системы взаимосвязанных химических реакций, открытые для энерго- и массобмена с внешней средой*.

Долгое время было неизвестно, возможна ли в принципе самоорганизация (самопроизвольное увеличение упорядоченности) в каких-то системах химических реакций. Дело в том, что организованное состояние материи означает *относительный минимум энтропии*, тогда как по второму началу термодинамики в любых процессах энтропия должна только расти. В большинстве известных химических реакций именно так и происходит: система стремится к минимуму свободной энергии, т.е. к максимуму энтропии. Поэтому явилось открытием обнаружение т.н. реакции *химических часов, или реакции Белоусова – Жаботинского*, в которой наблюдалась *временная самоорганизация* (автоколебания) и, позже, *пространственная самоорганизация* (образование пространственных структур). По сути, эта реакция моделирует физические принципы существования живых организмов. Рассмотрим схему этой реакции [16].

Реакция химических часов (Белоусова – Жаботинского). Реакция химических часов исторически была вначале открыта чисто экспериментально при изучении растворов солей церия. Лишь значительно позже появилась интерпретация, основанная на принципах теории нелинейных колебаний.

Упрощенно и схематически система реакций может быть представлена следующими четырьмя уравнениями:



Здесь важно то, что для осуществления реакции концентрации начальных и конечных продуктов должны поддерживаться постоянными в пространстве и времени. Точнее, *A, B, D, E* поддерживаются постоянными во времени и пространстве. Поскольку эти вещества могут поглощаться (производиться) в указанных реакциях, это условие означает, что мы имеем дело с *открытой системой*, которой всегда надо поставлять или удалять соответствующие реагенты; т.е. системой, находящейся в энергомассообмене с окружающей средой. Это вполне аналогично обязательно открытому характеру процессов в любом живом организме.

Другой важной чертой является наличие *положительной обратной связи* в третьей реакции: производство вещества *X* пропор-

ционально его же концентрации. В химии такие обратные связи называются *автокаталитическими реакциями*. Автокаталитическая стадия, включающая тримолекулярную реакцию, вводит в уравнения кинетики нелинейность, которая, как мы видели, является необходимым условием появления неустойчивостей.

Положим для простоты все кинетические константы равными единице. Отклонение состояния системы от равновесия задано тогда отношениями концентраций A/E и B/D . Равновесие соответствует равенству

$$(A/E)_{eq} = (B/D)_{eq} = 1. \quad (7.1)$$

Изучение системы сильно упрощается в предельном случае

$$D \rightarrow 0, \quad E \rightarrow 0. \quad (7.2)$$

Физически это означает, что продукты D и E удаляются, как только они возникают. Степень отклонения системы от равновесия (количественно характеризующаяся в химии понятием *сродства*) стремится при этом к бесконечности, т.е. система действует на «бесконечном расстоянии» от равновесия. Кроме того, примем другое упрощение, состоящее в пренебрежении обратными реакциями в оставшихся двух стадиях. Схема, таким образом, становится полностью необратимой. В этом случае уравнения химической кинетики становятся очень простыми:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A - (B+1)X + X^2Y; \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2Y. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Равновесное решение, т.е. особая точка системы, дается просто стационарным решением

$$X_0 = A, \quad Y_0 = B/A. \quad (7.4)$$

Проводя исследование на устойчивость состояния равновесия согласно методам, изложенным в предыдущей главе, легко находим, что для

$$B > B_c, \quad B_c = A^2 + 1 \quad (7.5)$$

состояние (7.4) неустойчиво. Вслед за неустойчивостью система эволюционирует к *незатухающему периодическому режиму*, представленному на рис. 7.2.

Исследование на устойчивость и анализ фазового портрета системы (7.1) мы оставляем читателю в качестве упражнения. Из рис. 7.2 видно, что этот незатухающий режим достигается всегда, независимо от начальных условий. Его характеристики, например период или амплитуда колебания, являются, следовательно, внутренними свойствами системы и не зависят от начальных условий: напомним, такое поведение известно в нелинейной математике как *предельный цикл*.

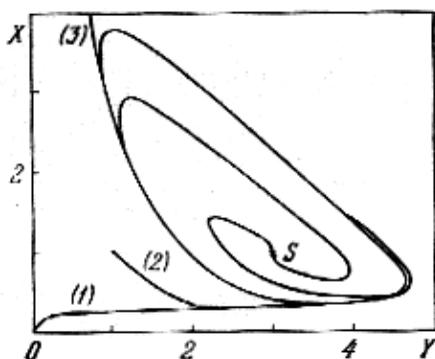


Рис. 7.2. Фазовые траектории в реакции химических часов: формирование предельного цикла ($A = 1$, $B = 3$); S – особая точка; (1), (2), (3) – траектории для разных начальных условий

Тем самым, в системе химических реакций (7.1) возникает *самоорганизация во времени* – предельный цикл. Главные условия существования этой самоорганизации – наличие автокаталитической стадии (т.е. положительной обратной связи) и открытость системы.

Несколько позже было экспериментально показано, что в системе реакций (7.1) возможна также пространственная самоорганизация. Эта самоорганизация выражалась в формировании сложных двух- и трехмерных структур с упорядоченным пространственным расположением цветов раствора. Для понимания этого явления оказалось достаточно учесть диффузию реагентов в пространстве. Предположим для простоты, что система эволюционирует в единственном пространственном измерении r . Уравнения химической кинетики, соответствующие системе реакции (7.1) с учетом диффузии, тогда имеют вид:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A - (B+1)X + X^2Y + D_x \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \right); \quad (7.6)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_y \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \right),$$

где D_x, D_y – коэффициенты диффузии реагентов X и Y . В этом случае получение аналитических выражений значительно усложняется и характерные пространственные распределения обычно вычисляются численными методами. Физически понятно, что при неоднородном распределении реагентов в пространстве в каждой точке пространства реакция будет находиться в той стадии, которая определяется концентрациями веществ в данном месте. По прошествии времени, даже если везде система реакций уже вышла на предельный цикл, «фаза» этого цикла (конкретная точка на предельной кривой на рис. 7.2) будет различна. В итоге и формируется упорядоченное пространственное распределение вещества. Другой причиной пространственной самоорганизации, как выяснилось, может быть установление новых обратных связей между диффузионными потоками.

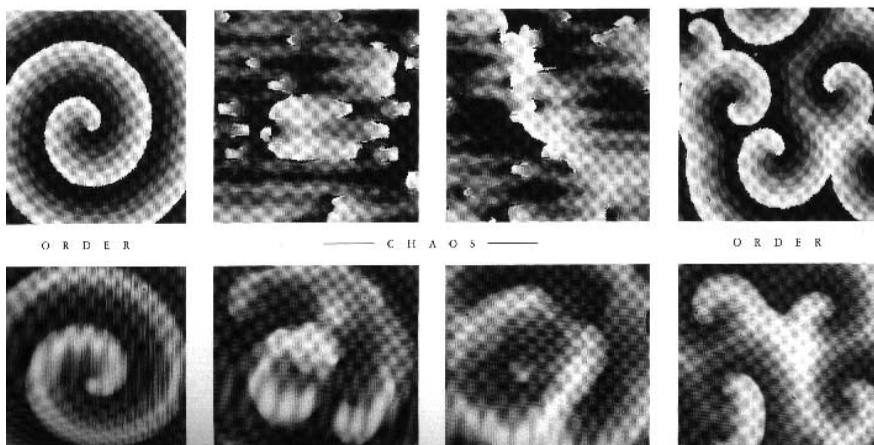


Рис. 7.3. Пространственная самоорганизация в реакции Белоусова – Жаботинского: переходы порядок-хаос-порядок

Примеры пространственных распределений в реакции Белоусова – Жаботинского приведены на рис. 7.3. Как видно из рисунка, при изменении параметров системы, она может последовательно эволюционировать от порядка к хаосу и затем к новому порядку.

Заметим, что все эти состояния являются существенно *неравновесными*. Неравновесность поддерживается открытостью системы. Подобные свойства в значительной степени характерны и для живых организмов.

Некоторые другие физические принципы теоретической биофизики. Тем не менее ясно, что от реакции Белоусова – Жаботинского еще бесконечно далеко до описания живого организма. Даже если считать, что основной принцип найден, то большая сложность биологических объектов все равно не позволит детально проанализировать поведение системы. Иными словами, количество связанных химических процессов в клетке столь велико, что должно характеризоваться нереально большим (макроскопическим) количеством параметров.

Но подобная ситуация уже встречалась в физике. Так, из ньютоновых законов для макроскопических количеств молекул, в статистической физике приходят к ограниченному числу макропараметров – температура, давление, энтропия и т.п. и в дальнейшем получают закономерности, связывающие только эти макропараметры.

Такая попытка перехода к макропараметрам в нелинейных системах химической кинетики, т.е. построение *термодинамики открытых неравновесных систем*, была осуществлена в работах Пригожина и Николиса еще в 70-е годы XX в. Как известно, из кинетических характеристик можно составить функцию, имеющую физический смысл энтропии, сродство также можно полагать термодинамическим параметром и т.п. Целью этих работ было установление закономерности, выражающей условие существования *неравновесных стационарных состояний* через такие термодинамические параметры.

Первый принцип, который был получен на этом пути звучит как условие *минимума продукции энтропии*. Для систем, находящихся вблизи равновесного состояния, функция производства энтропии в единицу времени («продукция энтропии») в неравновесном стационарном состоянии должна принимать минимальное значение. Для систем, далеких от равновесия *вторая вариация энтропии*

также должна быть отрицательной при достижении стационарного неравновесного состояния. Тем самым, как видим, были сформулированы некоторые недостававшие вариационные принципы биологической физики.

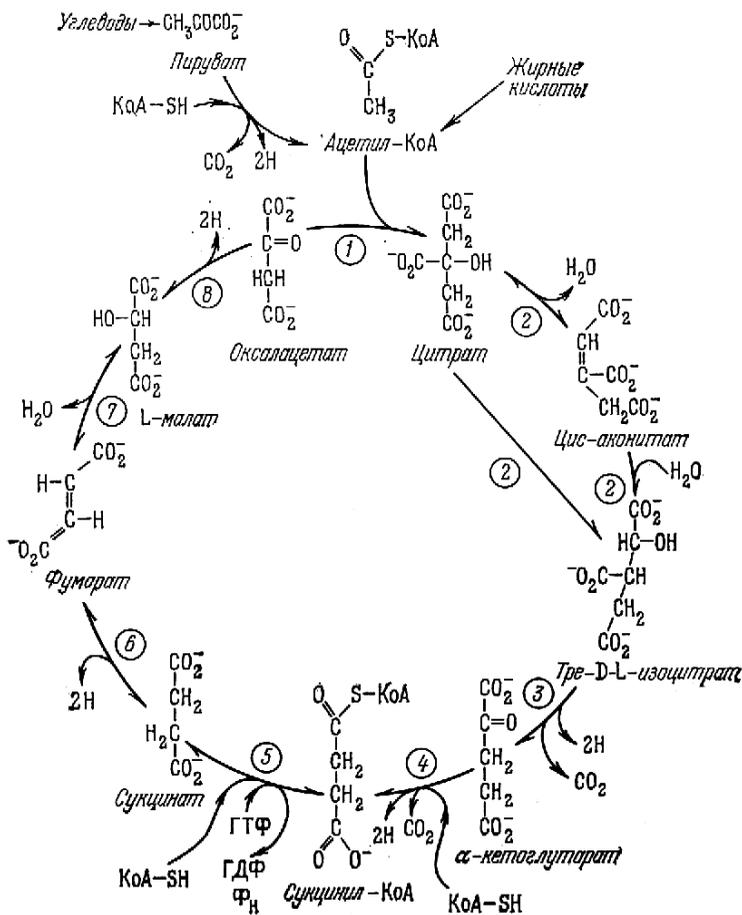


Рис. 7.4. Биохимическая схема цикла Кребса

Эти принципы до сих пор лежат в основе теоретической биофизики. Однако, их использование по-прежнему затруднено сложностью даже элементарных процессов, таких, например, как ферментативный катализ и др. Заметным успехом в использовании этих

принципов было построение математической *теории эволюции* Манфредом Эйгеном в 70е годы XX в. Правда, для этого ему пришлось вводить не только понятие информации, но и довольно умозрительное понятие «ценности информации», которое делает всю теорию чисто феноменологической.

Итак, основные физические принципы функционирования живых систем можно считать более или менее установленными. Для нашей задачи – выяснения механизмов биологического действия лазерного излучения – принципиальное значение имеет получаемое отсюда качественное объяснение *пространственной и временной самоорганизации в системах химических реакций*.

Для нас здесь важно то, что подавляющее большинство процессов в живой клетке, как теперь установлено, имеют циклический характер. Так, основные химические процессы в клетках – процессы ферментативного катализа – вообще характеризуются такой величиной, как «число оборотов реакции в единицу времени».

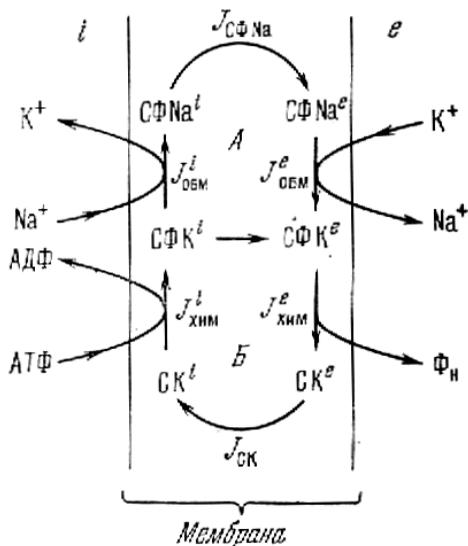


Рис. 7.5. Схема работы мембранного натриевого канала

Для примера приведем еще несколько фактов временной самоорганизации в живых системах. На рис. 7.4 показан так называемый *цикл лимонной кислоты (или цикл Кребса)*. Этот цикл входит в дыхательную цепь высших организмов. Механизм этого цикла был

установлен экспериментально. Не следует думать, что временная цикличность характерна только для внутриклеточных реакций. Мембранные процессы, как оказалось, тоже цикличны. Для примера на рис. 7.5 приведен цикл процессов функционирования натриевого канала в мембране клетки [14].

Физические механизмы биологического действия лазерного излучения. Итак, приведенные сведения прямо подсказывают принципиальный физический механизм биологического действия лазерного излучения. Читатель, вероятно, уже заметил прямую аналогию изложенных механизмов с механизмами предыдущей главы. В самом деле, биологические процессы представляют собой циклические химические реакции, вызванные существованием *обратных связей и нелинейностью открытой системы*. Действие же излучения на химические реакции, как мы видели выше, тоже чаще всего определяется возникновением обратных связей между концентрациями реагентов и параметрами излучения.

Таким образом, базовый механизм биологического действия лазерного излучения можно сформулировать так: *лазерное излучение, в принципе, может приводить к образованию дополнительных обратных связей в системах биохимических реакций и, за счет этого, вызывать усиление или подавление протекающих процессов*.

Однако, несмотря на принципиальную простоту и ясность этого объяснения, такой механизм оказывается реально подтвержденным лишь в ограниченном числе случаев. Важнейшим, как видели, условием возникновения обратной связи между реакцией и излучением является *резонансность* поглощения. Посмотрим теперь, какие вещества в клетках могут резонансно поглощать, например, излучение видимого, УФ- и ИК-диапазона.

Проникновение и поглощение излучения. Фосфолипиды являются алифатическими (т.е. непредельными, не имеющими кратных связей) углеводородами. Это означает, что полосы электронного поглощения для них лежат уже на краю ВУФ-диапазона (< 150 нм) и недоступны большинству современных лазеров. То же относится к воде и почти всем аминокислотам белков. Лишь три аминокислоты имеют полосы поглощения в ближнем УФ-диапазоне ($\sim 250 - 310$ нм): триптофан (*Trp*), тирозин (*Tyr*) и фенилаланин (*Pha*). Заметим, что эти аминокислоты присутствуют далеко не во всех белках.

Другими акцепторами излучения видимого диапазона могут являться комплексы белков с ионами металлов, например, гемоглобин. Гемоглобин является основным переносчиком кислорода в высших организмах. Спектры поглощения окисленных и восстановленной форм гемоглобина приведены на рис. 7.6. Однако итоговый коэффициент поглощения крови оказывается не слишком высоким (десятки см^{-1}).

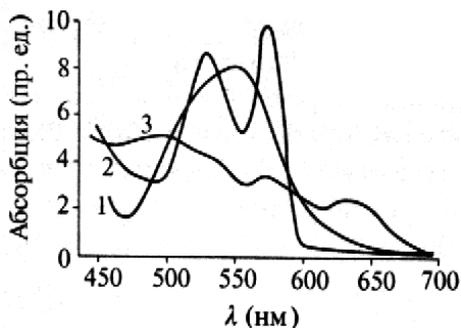


Рис. 7.6. Спектры поглощения дезокси- (1), окси- (2) и ферригемоглобина (3)

Еще одним поглощающим веществом в красной области видимого диапазона могут являться производные *порфирина*, которые также присутствуют в достаточных количествах далеко не всегда.

В области ближнего ИК-диапазона (~ 1 мкм) существует область относительной прозрачности ($< 1 \text{ см}^{-1}$) большинства биотканей. В области валентных ($\sim 2 - 5$ мкм) и деформационных ($\sim 5 - 20$ мкм) колебаний молекул всегда присутствуют довольно интенсивные ($> 50 \text{ см}^{-1}$), но уширенные полосы O–H, C–H, C–N и другие молекулярных колебаний.

Итак, как видим, лишь ограниченное количество молекул может обеспечить резонансное поглощение и формирование описанного механизма обратной связи. Тем не менее, этот механизм все-таки может быть доминирующим. Его, например, всегда можно стимулировать путем разработки соответствующих способов доставки излучения до объекта терапевтического воздействия (например, облучение крови в системе с двумя катетерами и т.п.). Заметим также, что в силу свойств этого механизма (а именно, *обратных связей*), даже чисто тепловое воздействие лазерного излучения (т.е. при отсутствии микронеравновесности) может приводить к очень

оригинальным результатам, вовсе не эквивалентным обычной гипертермии с помощью СВЧ-источников.

Но большинство практических задач лазерной медицины связано с воздействием *in vivo* (т.е. непосредственно на живую ткань). Здесь возникает другая трудность: если поглощение резонансно, то глубина поглощения света оказывается малой, точнее, *чем больше поглощение, тем менее глубоко свет может проникнуть в ткань*. Так, например, излучение четвертой гармоники неодимового лазера (266 нм) практически полностью поглощается в эпидермисе (омертвевший верхний слой кожи), и, очевидно, не вызывает биологических эффектов.

Тем самым, мы столкнулись с известным *парадоксом*: для максимального воздействия излучения требуется высокий коэффициент поглощения, но это приводит к очень малой глубине проникновения излучения и, как следствие, малому воздействию на организм *in vivo*.

Это явилось одной из причин того, что большинство терапевтических эффектов лазерного излучения наблюдаются при воздействии почти нерезонансного излучения, преимущественно в красной части спектра.

Другим препятствием для проникновения лазерного излучения в биологические ткани является *сильное рассеяние света*. Проникая в биоткань или жидкость, свет рассеивается на клетках, мембранах и органеллах клеток. Так, в большинстве биотканей коэффициенты рассеяния в оптическом диапазоне составляют $0,5 - 50 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что глубина проникновения даже нерезонансного излучения обычно ограничена несколькими сантиметрами.

Дополнительно заметим, что сильное рассеяние света практически исключает какие-либо механизмы воздействия, основанные на *когерентности лазерного излучения*. Напомним, что когерентность света – свойство световой волны сохранять фазу волны вдоль пути распространения (*временная когерентность*) и вдоль фронта волны (*пространственная когерентность*). Ясно, что уже первый слой клеток (или даже эпидермиса) разрушает когерентность светового поля. Правда, следует заметить, что существуют оригинальные механизмы биологического воздействия лазерного излучения, учитывающие фазу волны (А.Н. Малов [17]); однако, пока они остаются несколько умозрительными.

Изложим теперь некоторые экспериментальные факты, касающиеся воздействия лазерного излучения на компоненты клеток.

Лазерное воздействие на белки. Начиная с появления первых лазеров в 60-х годах двадцатого века проводилось большое количество экспериментов по воздействию лазерного излучения на белки в растворах. Было поставлено множество работ по ультрафиолетовому лазерному воздействию на белки, содержащие резонансно поглощающие аминокислоты – триптофан, тирозин, фенилаланин; по нерезонансному воздействию и по резонансному инфракрасному воздействию с возбуждением ОН, СН и NH валентных или деформационных колебаний. Как показали эксперименты, в подавляющем большинстве случаев наблюдается один процесс – денатурация белковых макромолекул. Это легко понять, если учесть, что в нативной рабочей конформации белок может находиться лишь в довольно узком диапазоне условий (температуре, рН среды и т.п.). Вспомним, что любое возбуждение в конденсированных средах (см. гл. 2 и 3) так или иначе быстро релаксирует в тепло. Денатурация белка как раз и представляет собой переход из рабочей глобулярной конформации (т.е. довольно плотной) в состояние статистического клубка. Примером денатурации может являться изменение состояния яичного белка при нагреве. Таким образом, основное действие лазерного излучения в этих случаях – разрушение рабочей конформации белков.

В середине восьмидесятых годов появилась новая интересная гипотеза о возможности существования колебательных *солитонов* в макромолекулах белков (так называемые солитоны Давыдова). Напомним, что солитон представляет собой устойчивую уединенную волну, обладающую свойствами, подобными частицам. Физическая причина такой устойчивости солитонов – конкуренция дисперсионного расплывания волнового пакета и сжатия, вызванного нелинейностью среды. Давыдов показал, что если в уравнении для колебательного возбуждения в полимерной цепочке, приближенно описываемом квадратичными потенциалами (см. выше – потенциал Морзе), в порядке следующего приближения учесть кубический член, то получится уравнение, известное в теории солитонов как кубическое уравнение Шредингера. Понятно, что существование таких солитонов означает возможность концентрирования энергии возбуждения в каких-то выбранных областях белка на длительное

время. Однако многие эксперименты с использованием антистоксова рамановского рассеяния, когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) и т.п. так и не обнаружили солитонов Давыдова.

Другой интересной особенностью белка является принципиальная возможность длительного существования неравновесного распределения колебательного возбуждения между различными структурными элементами макромолекул: альфа-спиралями, складками и т.п. В экспериментах автора в середине девяностых годов было показано (методом антистоксова рамановского рассеяния), что при резонансном лазерном возбуждении ОН-колебаний в альбуминах распределение возбуждения сильно отличается от СН-возбуждения (такого же по всем термодинамическим параметрам). Таким образом, нельзя исключить существования довольно тонких механизмов воздействия лазерного излучения на конформации белков; однако этот вопрос еще далеко не исследован [18].

Лазерная генетика. Вопреки распространенному убеждению, что ультрафиолетовое излучение всегда влияет на ДНК и на геном, следует заметить, что эксперименты, все-таки, в общем случае не подтверждают этого. Правда, еще с прошлого века хорошо известно бактерицидное («убивающее» бактерии) действие ультрафиолетового излучения. Сегодня почти в каждой клинике производят стерилизацию (так называемое «кварцевание») операционных и процедурных помещений с применением ультрафиолетовых ламп (как правило, дейтериевых или ртутных). Такое бактерицидное действие традиционно связывают с разрушением ДНК микроорганизмов, поскольку именно ДНК обладает достаточно большими сечениями поглощения. Это, разумеется, так, но разрушение обычно достигается только очень большими дозами облучения.

Как показывают эксперименты, сходным образом действует и лазерное УФ-излучение. Так, в опытах Chilbert и др. ([19]) под действием эксимерного лазера наблюдалось разрушение конформации двойной спирали в ДНК и образование циклических полинуклеотидов, причем только при очень больших дозах облучения (> 100 Дж на микрообразец). Образование этих продуктов может говорить о возможной предиссоциации полинуклеотидов (помимо тепловой диссоциации) при таком воздействии. Примечательно, что этот эффект зависит только от дозы, но не от интенсивности излучения – это проверялось специально.

В 2005 г. в университете Огайо в США (Kohler и др.[20]) с помощью фемтосекундного лазера удалось точно измерить характерные времена жизни электронно-возбужденных состояний в ДНК. Оказалось, что эти времена меньше одной пикосекунды. Авторы сочли это «естественным механизмом защиты ДНК от ультрафиолетового повреждения». Ясно, что интенсивности света, преодолевающие такую быструю релаксацию *in vivo* недостижимы.

Одна из немногих работ, в которой действительно обнаруживается модификация генома лазерным излучением была проделана в 2005 г. с помощью микроскопического «лазерного прокалывания» (puncture) мембран отдельных зародышевых клеток пшеницы (Badr и др.) [21]. Это делалось с помощью острой фокусировки излучения УФ эксимерного лазера в оптическом микроскопе. При этом мембраны быстро самовосстанавливались, а ДНК ядра получало дозу облучения. В результате появлялись жизнеспособные клетки с измененным геномом. Изменение генома затем исследовалось отдельно. Результат показан на рис. 7.7.

Думается, что этот эффект может быть связан не столько с воздействием непосредственно на ДНК, сколько, скорее, с модификацией каких-то генетических механизмов, обеспечиваемых другими молекулами.

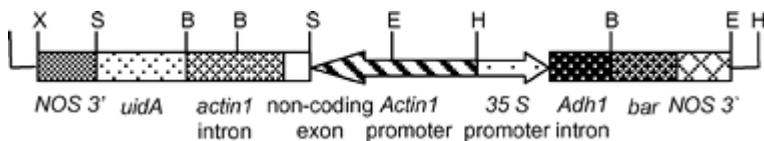


Рис. 7.7. Изменение генома при лазерном «пунктировании» клеток пшеницы (Badr et al, 2005)

Итак, пока каких-то избирательных механизмов модификации генома лазерным излучением, похоже, пока не найдено. Однако нам уже сейчас ясен основной механизм лазерного действия на биологические объекты (обратные связи «излучение – продукт») и ясны физические условия его реализации. Может быть со временем такие механизмы будут использоваться в молекулярной генетике; здесь – огромные перспективы. Несмотря на это, пока удручающе мало исследований с применением описанного механизма к конкретным (известным) биохимическим процессам. Зато процветает

другая область лазерной медицины: *воздействие низкоинтенсивного лазерного излучения*.

Терапевтическое действие низкоинтенсивного лазерного излучения. В отечественной медицине считается клинически доказанным лечебное действие низкоинтенсивного лазерного излучения (интенсивности \sim мВт/см²) с длиной волны излучения в красной области (\sim 600 – 800 нм). Чаще всего для этих целей используется излучение самых доступных гелий-неоновых лазеров (633 нм) или полупроводниковых лазеров (700 – 900 нм). Терапевтическое действие такого излучения относится к наиболее загадочным вопросам лазерной медицины.

Сразу заметим, что исследования лечебного действия такого излучения и применение его в медицинской практике проводятся только в нескольких странах: в России, и (в меньшей степени) в Израиле, Японии, Китае и Латинской Америке. В США, Канаде и Западной Европе и других странах мира интерес к этим методам практически отсутствует.

Одной из причин этого является тот факт, что эффекты такого воздействия почти неотличимы от эффектов *плацебо*. В медицине *плацебо* называется препарат, внешне неотличимый от лекарства (таблеток и т.п.), но не содержащий никаких лекарственных веществ. Прием такого препарата больным, убежденным в том, что это лекарство, как теперь твердо доказано, вызывает заметный лечебный эффект. Причиной этого, по всей вероятности, является психосоматический эффект или самовнушение.

Термин «плацебо» был введен в медицине еще в 1894 г. Однако эффект плацебо начал учитываться только в 30-е годы XX в., после введения предложенного Брэдфордом Хиллом метода *рандомизированных испытаний* любого лекарственного препарата. Суть метода состоит в том, что действие лекарства на какой-то группе пациентов должно обязательно сравниваться с действием плацебо на контрольной группе. Только различие в результате воздействия на основную группу и контрольную группу пациентов говорит о лекарственных свойствах препарата. Любопытно, что в настоящее время больше половины используемых лекарственных средств так и не прошли рандомизированного исследования. Сейчас (в начале XXI в.) проведены масштабные исследования этого эффекта в США и Европе. Получены интересные результаты: оказалось, что

почти все лекарственные препараты, использовавшиеся в XIX в. и не менее половины в XX в. действовали по механизму плацебо. Другой, важный для нас результат состоит в том, что эффект плацебо практически *не работает* при лечении инфекционных заболеваний, а также травм, ран (2) и т.п.

Конечно, рандомизированные исследования в нашей стране проводились и по отношению к низкоинтенсивной лазерной терапии. Результат оказался разочаровывающим. Обобщение большого материала, основанного на применении плацебо (когда больной проходил как бы весь курс лечения, но лазер не включали) и двойного слепого контроля (когда о том, где плацебо, а где лазер, не знали ни больной, ни лечащий врач), показало во многих случаях отсутствие статистически достоверных улучшений в состоянии больного. В тех же случаях, когда лечебный эффект был, врачи жаловались на очень плохую воспроизводимость результатов, различия в чувствительности к облучению у разных больных, опасность передозировки, когда лечебный эффект облучения сменялся неблагоприятным действием.

Итак, с высокой вероятностью, механизм лечебного действия низкоинтенсивного лазерного излучения может сводиться к эффекту плацебо. На этом можно было бы закрыть эту тему, однако, как оказалось существуют некоторые факты, показывающие, что лечебное действие такого излучения действительно возможно. Во-первых, большое число успешных применений излучения относилось к заживлению послеоперационных ран, когда, как упоминалось выше, обычный эффект плацебо обычно не работает. Во-вторых, биохимический анализ клеток, подвергавшихся облучению *in vitro*, объективно показывает некоторое изменение химического состава. Есть ряд других, еще более косвенных подтверждений возможности лечебного эффекта низкоинтенсивного лазерного излучения, не связанного с эффектом плацебо.

В связи с этим, а также с высокой вероятностью встречи в практической работе нашего специалиста с такими методами лечения, приведем объективные факты и основные гипотезы низкоинтенсивной лазерной терапии.

Прежде всего, приведем список примеров успешного применения такой лазерной терапии: облучение крови и суставов при ревматоидном артрите, лечение мужского бесплодия, глазных болез-

ней, включая глаукому, дисфункции мочевого пузыря, ишемической болезни сердца, кожных болезней и болезней крови, осложненных при хирургических травмах, пиелонефрита, плацентарной недостаточности, туберкулеза легких, подготовка больных к хирургическим вмешательствам, лечение опухолей и др.

По мнению врачей, главной проблемой в области лазерной терапии является отсутствие научного объяснения наблюдаемых положительных (и отрицательных) эффектов лазерного облучения. По формулировке Ю.А. Владимирова из РГМУ [22], «не понимая, что происходит, нельзя правильно лечить».

Объективно установлены следующие факты [22].

1. Излучение с длиной волны 400 – 500 и около 600 нм вызывало увеличение скорости деления клеток некоторых микроорганизмов, а также увеличение белкового синтеза. При этом наблюдалась выраженная экстремальная зависимость стимулирующего действия лазерного облучения от дозы; интервал интенсивностей, в пределах которых наблюдался положительный эффект, составлял полтора-два порядка величины.

2. При облучении изолированных митохондрий печени светом гелий-неонового лазера в них увеличивалось содержание АТФ, электрический потенциал на внутренних мембранах и pH в матриксе, а также наблюдаются небольшие изменения формы матрикса.

3. Облучение клеток-фибробластов человека светом гелий-неонового лазера существенно увеличивало скорость роста популяции клеток в экспоненциальной фазе (как говорят, *пролиферацию клеток*) и (в случае эмбриональных фибробластов) адгезию клеток на подложке.

4. Лазерное облучение клеток, выделенных из эпителия сетчатки, приводило к увеличению митотического индекса (митотический индекс – показатель митотической активности ткани или культуры ткани, представляющий собой число делящихся клеток из 1000 изученных на гистологическом препарате.).

5. Под действием облучения гелий-неонового лазера увеличивалось содержание внутриклеточного кальция в лейкоцитах, окрашивание нуклеиновых кислот в клетках флуоресцирующим красителем (акридиновым оранжевым) и изменение морфологической структуры хроматина. По всем параметрам действие лазерного

излучения в оптимальной дозе было сходным с действием вещества – фитогемагглютинина.

6. При облучении крови непосредственно в кровеносных сосудах наблюдалось расширение сосуда выше и ниже места облучения; эффект исчезал при замене крови перфузируемым физиологическим раствором. Этот эффект (*вазодилатация*) приводит к улучшению кровоснабжения органов.

Таким образом, все наблюдаемые в клинике эффекты (противовоспалительное действие лазерного облучения, ускорение регенерации поврежденных тканей и улучшение кровоснабжения органов) могут быть связаны с тремя эффектами, полученными в эксперименте:

- 1) ростом активности фагоцитов;
- 2) усилением пролиферации клеток;
- 3) улучшением циркуляции крови по сосудистому руслу вследствие расслабления стенок кровеносных сосудов (вазодилатации).

Главная проблема, не позволяющая пока детально объяснить эти наблюдения – отсутствие какого-либо вещества, заведомо участвующего в этих процессах и эффективно поглощающего излучение гелий-неонового лазера. Несмотря на неясность с акцептором излучения, далее предполагаются чисто химические механизмы (что естественно, поскольку эти исследования находились в руках медиков). Фотохимические механизмы, которые могут обеспечить протекание описанных процессов, в настоящее время более или менее ясны:

- 1) фотоокисление липидов в клеточных мембранах;
- 2) фотореактивацию фермента супероксиддисмутазы (СОД);
- 3) фотолиз комплексов окиси азота (NO).

Как уже отмечалось, чистые фосфолипиды не поглощают свет в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, характерных для излучения использованных лазеров. Однако, если к фосфолипидам добавить поглощающий свет сенсibilизатор, например гематопорфирин или фталоцианин, то под действием света лазера, в частности, гелий-неонового, происходит окисление липидов (фотодинамический эффект), сопровождающееся образованием перекисей (фотопероксидация). Фотопероксидация липидов наблюдается также и при лазерном облучении суспензии клеток или митохондрий, всегда, если добавить сенсibilизатор, а иногда, если даже его

не добавлять. По-видимому, в некоторых условиях, в частности при определенных заболеваниях, в мембранах накапливаются природные сенсibilизаторы, возможно тот же гематопорфирин или его производные.

Итак, если при каких-то, пока не совсем ясных условиях, возникает накопление природного фотосенсibilизатора, то дальнейшие биохимические эффекты, в общем, на сегодня понятны. Добавим, что изучение этих механизмов позволило объяснить наиболее характерную черту низкоинтенсивной лазерной терапии: кривые зависимости эффект-доза, имеющие максимум. Характерный вид кривых показан на рис. 7.7. Эффективность воздействия в этих экспериментах контролировалась по величине хемилюминесценции лейкоцитов крови.

Как видим, результаты, в общем, согласуются с выработанными представлениями о существовании естественного сенсibilизатора. Проблема в том, что эти объяснения далеко не единственны. Приведем для ознакомления другие модели, столь же успешно объясняющие лечебное действие низкоинтенсивного лазерного излучения.

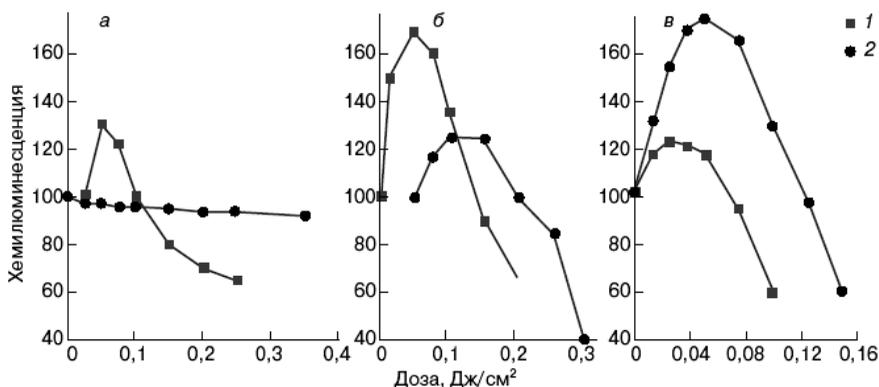


Рис. 7.7. Лазерная стимуляция (прайминг) лейкоцитов, изолированных из крови больных различными легочными заболеваниями, вызванный лазерным облучением: *а* – хронический бронхит; *б* – хроническое воспаление легких; *в* – тяжелая полисегментная пневмония в острой фазе; *1* – в присутствии искусственного сенсibilизатора; *2* – без сенсibilизатора

Предполагается, что акцепторами лазерного излучения могут быть:

- 1) порфирин и его производные [23, 24, 25];
- 2) молекулы ферментов-антиоксидантов: супероксид-дисмутаза (СОД), каталаза, церулоплазмин [26, 27];
- 3) компоненты дыхательной цепи митохондрий: флавопротеины и цитохромы [24, 28];
- 4) молекулярный кислород [30, 31].

Эти вещества, конечно, могут быть акцепторами излучения гелий-неонового лазера, однако сечения поглощения при этом для них (за исключением порфиринов) довольно малы. Суммарное количество поглощенных квантов будет столь невелико, что концентрация продуктов соответствующей фотохимической реакции должна быть пренебрежимо мала (по сравнению с обычной химической терапией). Другим контраргументом является тот факт, что сообщалось и о терапевтическом действии низкоинтенсивного лазерного излучения других длин волн: в зеленой части спектра (514 нм) и инфракрасной (950 – 1000 нм). В этом случае эффект уже не может связываться с поглощением порфиринами и т.п.

Также предлагается большое количество механизмов, приводящих к терапевтическому эффекту:

- 1 – реактивация металлосодержащих ферментов-антиоксидантов [31, 32, 26, 27];
- 2 – гипотеза о взаимодействии низкоинтенсивного лазерного излучения с компонентами цепи транспорта электронов в митохондриях [21, 28];
- 3 – неспецифическое влияние на биополимеры [26];
- 4 – фотовозбужденное образование синглетного кислорода [29, 30];
- 5 – неспецифическое влияние на структуру воды [30].

Мы не будем подробно рассматривать все эти механизмы, отметим только общие черты: во-первых, все эти механизмы удовлетворительно объясняют наблюдаемые эффекты; во-вторых, против всех этих механизмов существуют очень серьезные контраргументы; в-третьих, существуют факты, подтверждающие тот или иной механизм, но носящие обычно косвенный характер.

В заключение приведем еще одно очень простое соображение. Мы видели, что когерентность лазерного излучения не может быть

существенной для лечебного эффекта (ее просто нет при распространении света в биотканях). Тогда, единственное, чем может отличаться лазерное воздействие от простого солнечного света – это *спектральная яркость излучения*. Но мы видим, что эффекты вовсе не специфичны по длинам волн, т.е. почти не зависят от спектра света. Заметим, что в яркий солнечный день интенсивность света (до 50 мВт/см²) может быть даже выше интенсивности, скажем, гелий-неонового лазера. Однако, почему-то никто не считает, скажем, простое пребывание в освещенной комнате в течение нескольких минут медицинской процедурой, эффективно излечивающей массу серьезных заболеваний.

Практические применения лазерного излучения в медицине.

Помимо рассмотренного *терапевтического действия низкоинтенсивного лазерного излучения*, существует ряд более простых и общепризнанных применений лазеров в медицине.

Механическое действие лазерного излучения, «лазерный скальпель». При достаточно высоких интенсивностях излучения, в доплазменном режиме или даже выше порога плазмообразования, нагрев поверхности может достигать столь высоких величин, что вызывает фазовые переходы, испарение или последующую ионизацию вещества в лазерном поле (с образованием факела плазмы). Это приводит к *абляции* (т.е. «выносу») большого количества вещества с поверхности. Метод удаления вещества с помощью интенсивного лазерного излучения используется в хирургии в качестве скальпеля. Первичный физический процесс здесь, по-видимому, все-таки чисто тепловой. Это подтверждается тем, что наиболее эффективно для этих целей непрерывное или импульсно-периодическое излучение, которые приводят к значительному нагреву. Лазерная специфика здесь связана лишь с двумя факторами: *монохроматичностью* одномодового излучения позволяющей получить очень малые размеры пятна фокусировки излучения и импульсно-периодическим режимом при *наносекундных импульсах*, что позволяет создать режим сильного нагрева поверхности, при котором средний нагрев ткани не слишком велик, но на поверхности достаточен для протекания абляции. Это выгодно отличает лазерный скальпель от, например, радиочастотного ВЧ-скальпеля.

В медицинских публикациях сообщается о значительно лучшем заживлении послеоперационных ран при использовании лазерного

скальпеля вместо обычного. Причины такого эффекта пока не очень ясны. Возможно, при использовании излучения просто меньше травмируются окружающие ткани. Чисто плазмохимическое действие лазерного излучения пока мало изучалось.

Добавим, что эти эффекты (т.е. разница в действии лазерного и обычного скальпеля) обычно не очень велики и часто нестабильны. Если учесть, что лазерная техника является довольно дорогостоящей, то понятно, что вряд ли следует ожидать бурного развития таких методов. Заметим, что, пользуясь методами, изложенными в предыдущих главах, читатель вполне сможет моделировать такое действие излучения.

Лазерная фототерапия и фотодинамическая терапия. В фотодинамической терапии обычно используется какая-либо заранее известная фотохимическая реакция (например, одноквантовая фотодиссоциация связей или химическая реакция молекул в возбужденном состоянии) в определенном веществе, которое вводится в организм извне. Подобные методы уже имеют успех, например, в онкологии. Чаще всего в организм вводятся молекулы производных порфирина, накапливающиеся, как показано, в определенных клетках, которые следует разрушить (например, в метастазирующих тканях). Из этого механизма (определенно одноквантового) ясно, что эффект пропорционален только дозе облучения, но не интенсивности. (Выход одноквантового эффект, конечно, растет с увеличением интенсивности, но только за счет того, что при большей интенсивности за то же время облучения набирается большая доза. Иными словами, при фиксированной дозе эффект не зависит от интенсивности излучения.) Это означает, что использование лазерного излучения в фотодинамической терапии могло бы дать какое-то количественное, но не качественное преимущество. Однако, как оказалось, этого тоже не происходит – при помощи ламп дозу можно набрать даже быстрее. Поскольку для фотодинамической терапии не требуются высокие интенсивности излучения, то, возможно, монохроматичность лазерного излучения дает какой-то выигрыш в эффекте? Нет, поскольку сложные молекулы и так обладают широкими полосами поглощения. Как следствие, использование значительно более дешевых ламповых источников света с широким спектром позволяет даже легче набрать необходимую терапевтическую дозу облучения.

Таким образом, использование лазеров в фотодинамической терапии пока также не очень перспективно.

Резюмируем сказанное. Итак, если оставить в стороне простейшие применения лазеров, то лазерное воздействие на биологические объекты по механизму, аналогичному лазерному управлению химическими реакциями (образование новых обратных связей и т.п.) имеет огромные перспективы применений в медицине. Однако здесь необходимы серьезные фундаментальные исследования. К сожалению, в нашей стране они пока почти полностью подавляются гиперактивностью в области низкоинтенсивной лазерной терапии. Проблема здесь, конечно, не в том, что широко проводятся именно такие исследования. Просто с течением времени, очевидно, возникнет неизбежное разочарование в возможностях низкоинтенсивной терапии (как говорят, сменится мода) и это – столь же неизбежно! – вызовет тотальное недоверие вообще ко всем методам лазерной терапии. Естественно, этого хотелось бы избежать.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные физические принципы существования биологических систем? Каковы вариационные принципы теоретической биофизики?
2. Как возникает временная и пространственная самоорганизация в реакции химических часов?
3. Каков наиболее вероятный общий механизм биологического действия лазерного излучения?
4. Каковы аргументы и контраргументы против низкоинтенсивной лазерной терапии?
5. Каковы другие применения лазерного излучения в медицине?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. – Т. 3. Квантовая механика. – М.: Наука, 1989.
2. Акулин В.М., Карлов Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. – М.: Наука, 1987.
3. Ельяшевич В.М. Спектры атомов и молекул. – М.: Наука, 1969.
4. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. – М.: Мир, 1988.
5. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. – М.: Наука, 1983.
6. Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. – М.: Наука, 1987.
7. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Дж. Клайджера. – М.: Мир, 1986.
8. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. – М.: Наука, 1991.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. – Т. 6. Гидродинамика. – М.: Наука, 1990.
10. Ландсберг Г.С. Оптика. – М.: Наука, 1969.
11. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высшая школа, 1988.
12. Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия на поверхности. – М.: Центрком, 1995.
13. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. – М.: Наука, 1977.
14. Волькенштейн М.В. Общая биофизика. – М.: Наука, 1978.
15. Блюменфельд Л.А. Решаемые и нерешаемые проблемы биологической физики. – М.: УРСС, 2002.
16. Пригожин И., Николис Ж. Биологический порядок, структуры и неустойчивости // УФН. – 1973. – Т. 109. – Вып. 3. – С. 517.

17. Выговский Ю.Н., Малов А.Н. Физика лазерной биостимуляции. – М.: ЗАО «Милта – ПКП ГИТ», 2002.

18. Specific vibrational relaxation in protein macromolecules under resonant infrared laser radiation / V.B. Oshurko, A.B. Karpiouk, D.V. Klotchkov, A.A. Chistyakov // *Laser Physics*. – 1997. – Vol. 8. – № 6. – P. 93 – 104.

19. Effects of intensity and fluence upon DNA single-strand breaks induced by excimer laser radiation / M.A. Chilbert, M.J. Peak, J.G. Peak, M.J. Pellin, D.M. Gruen, G.A. Williams // *Photochem. and Photobiol.* – 1988. – V. 47. – 4. – P. 523 – 525.

20. <http://www.osu.edu/research/kohler.htm>

21. Production of fertile transgenic wheat plants by laser micropuncture / Y.A. Badr, M.A. Kereim, M.A. Yehia, O.O. Fouad and A. Bahieldin // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2005. – 4. – 803 – 807.

22. Владимиров Ю.А. Лазерная терапия: настоящее и будущее // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 5.

23. Lubart R., Malik Z., Rochkind S., Fisher T. A possible mechanism of low-level laser-living cell interaction // *Laser Theor.* – 1990. – V. 2. – № 1. – P. 65 – 68.

24. Karu T. Primary and secondary mechanisms of action of visible and near infra red radiation on cells // *J. Photochem. Photobiol.* – 1999. – V. 49. – № 1. – P. 1 – 17.

25. Бриль Г.Е., Бриль А.Г. Гуанилатциклаза и NO-синтаза – возможные первичные акцепторы энергии низкоинтенсивного лазерного излучения // *Лазерная медицина*. – 1997. – Т. 1. – № 1. – С. 39 – 42.

26. Горбатенкова Е.А., Владимиров Ю.А., Парамонов Н.В., Азизова О.А. Красный свет гелий-неонового лазера реактивирует супероксиддисмутазу // *Бюлл. эксп. биол. мед.* – 1989. – Т. 57. – № 3. – С. 302 – 305.

27. Жуманкулов М.С., Шабуневич Л.В., Басиладзе Л.И., Александрова Л.А. Фотореактивация церулоплазмينا как один из механизмов действия гелий-неонового лазера на кровь // *Лазеры и медицина*. – М., 1989. – С. 73 – 74.

28. Karu T., Smolyaninova N., Zelenin A. Long-term and Short-term Responses of human Lymphocytes to He-Ne Laser Irradiation // *Laser in Life Sci.* – 1991. – V. 4. – № 3. – P. 167 – 178.

29. Захаров С.Д., Еремеев Б.В., Перов С.Н., Панасенко М.А. Методы изучения и механизм действия лазерного излучения на эритроциты с участием молекулярного кислорода // Методы лазерной биофизики и их применение в биологии и медицине / Под ред. О.К. Скобелкина. – Тарту, 1989. – С. 59 – 92.

30. Захаров С.Д., Скопионов С.А., Чудновский В.М. Первичные механизмы воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения в биологических системах: слабо поглощающие фотоакцепторы и структурное усиление локального фотовоздействия в биологических жидкостях // Лазеры и медицина. – М., 1989. – С. 81 – 82.

31. Владимиров Ю.А. Три гипотезы о механизме действия лазерного облучения на клетки и организм человека // Эфферентная медицина. – М.: ИБМХ РАМН, 1994. – С. 51 – 67.

32. Девятков Н.Д., Зубкова С.М., Лапрун И.Б., Макеева Н.С. Физико-химические механизмы биологического действия лазерного излучения // Успехи совр. биол. – 1987. – Т. 103. – № 1. – С. 31 – 43.

33. Лисиенко В.М., Минц Г.И., Скопионов С.А. Альтерация биологических жидкостей при лазеротерапии у хирургических больных // Тез. докл. Межд. симп. Применение лазеров в хирургии и медицине / Ред О.К. Скобелкин. – М.: МЗ СССР, 1989. – С. 529 – 530.

Редактор Н.В. Шумакова
Оригинал-макет подготовлен М.В. Макаровой

Подписано в печать 29.09.2008. Формат 60x84 1/16
Печ.л. 10,0. Уч.-изд. 10,0. Тираж 150 экз.
Изд. № 4/25. Заказ № 1-2064

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское ш., 31

Типография издательства «Тривант».
г. Троицк Московской области