

ПРИРОДА

№ 11, 2005 г.

В.В. Еремин

Управление фотохимическими реакциями: КВАНТОВЫЕ МЕТОДЫ

© “Природа”

Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”
(грант РФФИ 03-07-90415)

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru
www.ibmh.msk.su/vivovoco

Управление фотохимическими реакциями: квантовые методы

В.В.Еремин

Управление химическими реакциями имеет долгую историю. Еще в средние века алхимики в поисках «философского камня» смешивали различные вещества и пытались подобрать такие условия, чтобы направить реакцию в нужном направлении, т.е. увеличить выход основного продукта и подавить побочные реакции. В процессе развития химии сформировались обычные методы химического управления — изменение температуры, давления, концентрации реагирующих веществ и использование катализаторов. В XX в. появилось новое мощное средство воздействия на химические вещества — лазерное излучение. Современная лазерная технология позволяет создавать такие световые импульсы, время действия которых (порядка фемтосекунд, $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$) намного меньше времени протекания самых быстрых химических реакций. С помощью фемтосекундных импульсов удается не только инициировать химическую реакцию, но и следить за движением ядер в процессе ее развития в реальном времени [1]. Более того, оказалось возможным вмешиваться в течение реакций и изменять их направление и выход продуктов.

© Еремин В.В., 2005



Вадим Владимирович Еремин, доктор физико-математических наук, доцент химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Лауреат Премии Президента РФ в области образования. Научные интересы сосредоточены в области фемтохимии и квантовой динамики молекул.

Взаимодействие лазерных импульсов с молекулами происходит по законам квантовой механики, поэтому многие методы лазерного контроля и управления химическими реакциями основаны на квантовых эффектах. В этой статье пойдет речь о некоторых достижениях в теории и практике *квантового управления фотохимическими реакциями* — одного из новейших разделов химической динамики.

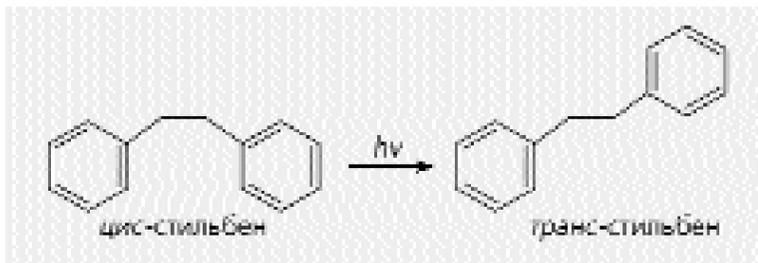
Вмешательство света

Реакции, протекающие под действием видимого или ультрафиолетового излучения, называют фотохимическими [2]. Они играют огромную роль в природе: достаточно сказать, что само существование жизни на Земле обеспечивается биологическим фотосинтезом. Кроме того, большую часть информации об окружающем мире мы получаем с помощью зрения, механизм которого включает изомеризацию ретиналя под действием видимого света.

Фотохимические реакции по свойствам заметно отличаются от обычных, темновых: они могут идти по совершенно другим путям за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном тепловом воздействии. В возбужденных состояниях молекулы обычно проявляют довольно высокую химическую активность, поэтому с ними могут происходить самые разнообразные превращения.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Рассмотрим в качестве примера реакцию *цис-транс*-изомеризации стилибена — 1,2-дифенилэтилена:



Цис-стильбен служит моделью намного более сложной молекулы — ретиналя, входящего в состав белкового комплекса в сетчатке глаза. В обычных условиях изомеризация стилибена невозможна, так как *цис*- и *транс*-изомеры разделяет довольно высокий энергетический барьер — около 180 кДж/моль.

Используя распределение Больцмана, можно оценить долю молекул с энергией, превышающей высоту барьера. Даже при температуре 500 К она ничтожно мала:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 500}\right) = 1.57 \cdot 10^{-19},$$

поэтому *цис*-стильбен не изомеризуется и при сильном нагревании. Однако эта реакция легко происходит под действием света, в безбарьерном режиме (рис.1).

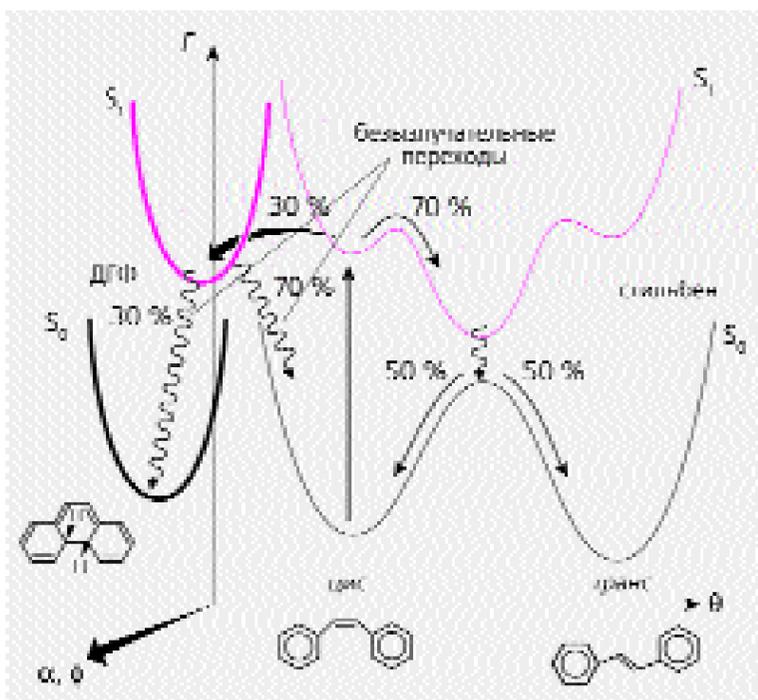


Рис.1. Схема переходов между электронными состояниями в молекуле стилибена. Прямая стрелка — переход при поглощении УФ-излучения, волнистые стрелки — безызлучательные переходы, изогнутые стрелки — фотофизические и фотохимические процессы в возбужденном и основном состояниях. E — энергия, θ — угол вращения относительно двойной связи, α и ϕ — углы поворота плоскостей бензольных колец относительно друг друга и связи С—С.

При поглощении ультрафиолетового излучения с длиной волны 290 нм *цис*-стильбен переходит из основного электронного состояния S_0 в возбужденное S_1 . После этого часть молекул, около 70%, в результате безызлучательного перехода возвращается в основное состояние *цис*- или *транс*-изомера (с равной вероятностью). Оставшиеся 30% испытывают иное химическое превращение: атомы углерода соседних бензольных колец связываются друг с другом, и образуется новый изомер стилибена — дигидрофенантрен (ДФФ). Суммарный выход основного продукта реакции — *транс*-стильбена — составляет $0.7 \cdot 0.5 = 0.35 = 35\%$.

Этот пример показывает, что фотохимическое воздействие, как правило, неселективно, а выход фотопродуктов далек от 100%. Новые возможности, которые предоставляет световое излучение, приводят и к новым проблемам: если появляется много конкурирующих направлений реакции, то как заставить молекулу выбирать нужное направление?

В последние два десятилетия благодаря бурному развитию лазерной техники, позволяющей создавать сверхкороткие световые импульсы (длительностью до 10^{-15} с), наблюдается резкий всплеск интереса к фотохимическим реакциям. Импульсное воздействие света на молекулы открывает принципиально новые возможности эффективного управления такими реакциями.

Обычный непрерывный свет с длиной волны λ обладает энергией (в расчете на один фотон):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где ν — частота света, h — постоянная Планка, c — скорость света. Поглощая такой свет, молекула переходит во вполне определенное возбужденное состояние с конкретной энергией.

В лазерных световых импульсах энергия может изменяться в некотором диапазоне, зависящем от длительности импульса. Взаимосвязь между длительностью импульса Δt и шириной его энергетического спектра ΔE называется соотношением неопределенности энергия—время [3]:

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \frac{\hbar}{2}.$$

Чем короче световой импульс, тем больший диапазон энергий он охватывает. Так, в импульсе длительностью 10 фс разброс энергий составляет больше 6 кДж/моль. Этого достаточно, чтобы возбудить не одно-единственное энергетическое состояние молекулы, а сразу несколько — тем больше, чем короче импульс. Совокупность возбужденных состояний образует так называемый волновой пакет, который представляет нестационарное состояние молекулы. Изменение пакета во времени, которое принято описывать как движение в простра-

нстве координат реакции, отражает колебания ядер в процессе химической реакции (рис.2).

Основная задача квантового управления фотохимическими реакциями состоит в том, чтобы,

используя лазерные импульсы, перевести ядра атомов по координате реакции из области реагентов через возбужденные состояния в область искомым продуктов (рис.3).

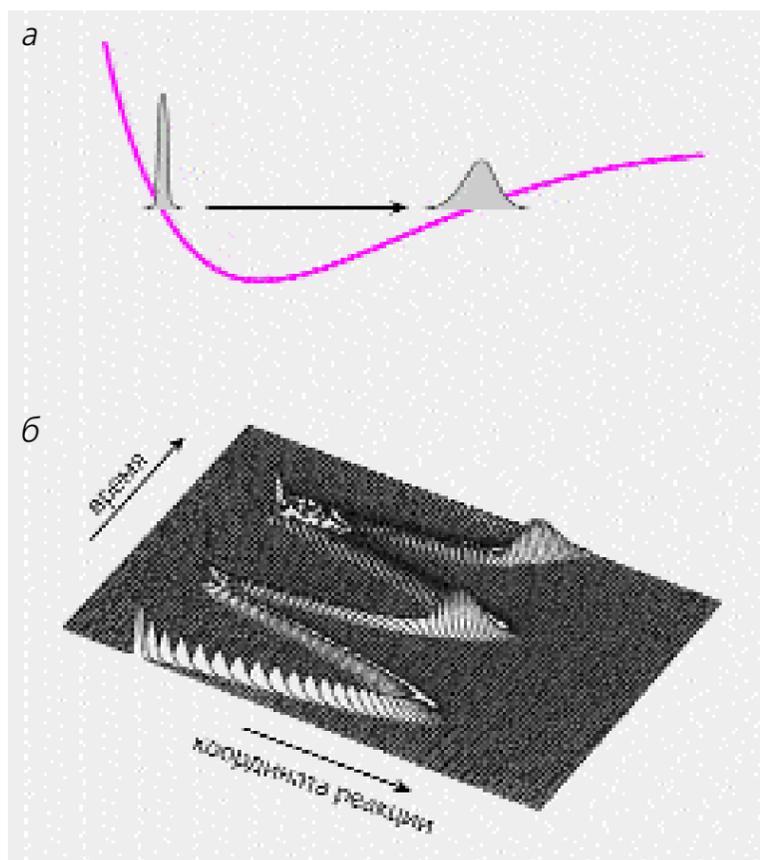


Рис.2. Движение волнового пакета в силовом поле молекулы. Пространственное представление (а). Цветная линия — потенциальная энергия ядер. Пространственно-временное представление (б) — траектория движения пакета, совершающего колебания между двумя конфигурациями.

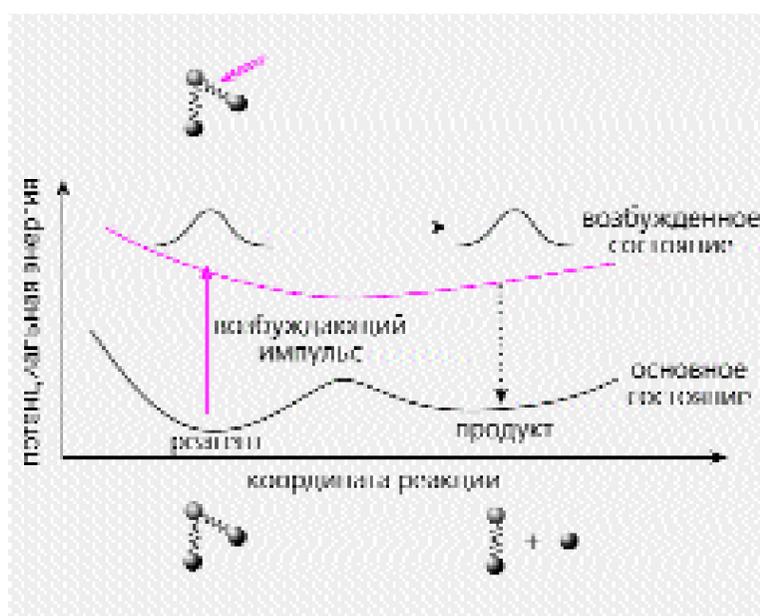


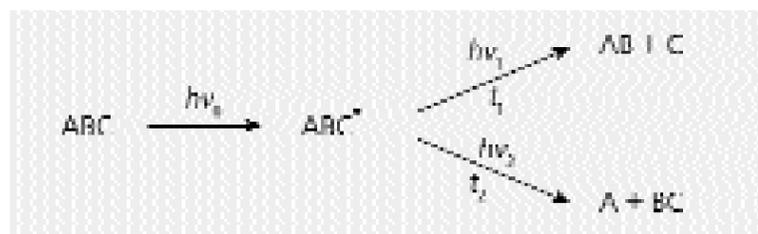
Рис.3. Управление фотохимической реакцией по схеме «нагрузка—разгрузка». Первый лазерный импульс создает волновой пакет в возбужденном состоянии исходного вещества, а второй переводит продукты реакции в основное состояние.

Пассивное управление — под контролем только время

Первая схема квантового управления была предложена в 1986 г. Она основана на использовании двух лазерных импульсов и называется «pump-dump», что можно перевести как «нагрузка—разгрузка». В этой схеме первый лазерный импульс переводит молекулу в возбужденное электронное состояние, где создается волновой пакет. Он движется по возбужденному состоянию вдоль координаты реакции, и, когда достигается область продуктов, включают второй импульс, который переводит молекулу обратно в основное состояние, соответствующее продуктам реакции (рис.3).

В химической динамике такое управление называют *пассивным* [1], поскольку движение созданного волнового пакета в возбужденном состоянии определяется только свойствами молекулы. Экспериментатор не вмешивается в это движение, а только ждет, когда пакет доберется до заданного участка поверхности; после этого применяется второй импульс. В такой схеме есть один управляющий параметр — время задержки между первым и вторым импульсом.

Меняя время задержки, в случае конкурирующих процессов можно направлять реакцию по тому или иному пути. Пусть, например, трехатомная молекула ABC может диссоциировать по одному из двух направлений:



Применение двухимпульсной схемы «нагрузка—разгрузка» в принципе может позволить осуществить селективный разрыв любой из связей. Первый лазерный импульс создает в возбужденном состоянии волновой пакет, который движется по потенциальной поверхности, в определенные моменты времени проходя над участками поверхности основного состояния, соответствующими разрыву одной или другой связи (рис.4). Если в такой момент подействовать на молекулу вторым импульсом, произойдет переход в основное состояние, в котором молекула распадается заданным образом.

Появление этой идеи ознаменовало начало развития нового направления в химической динамике — *химии отдельных связей* (*bond-specific chemistry*). Практическая реализация ее требует

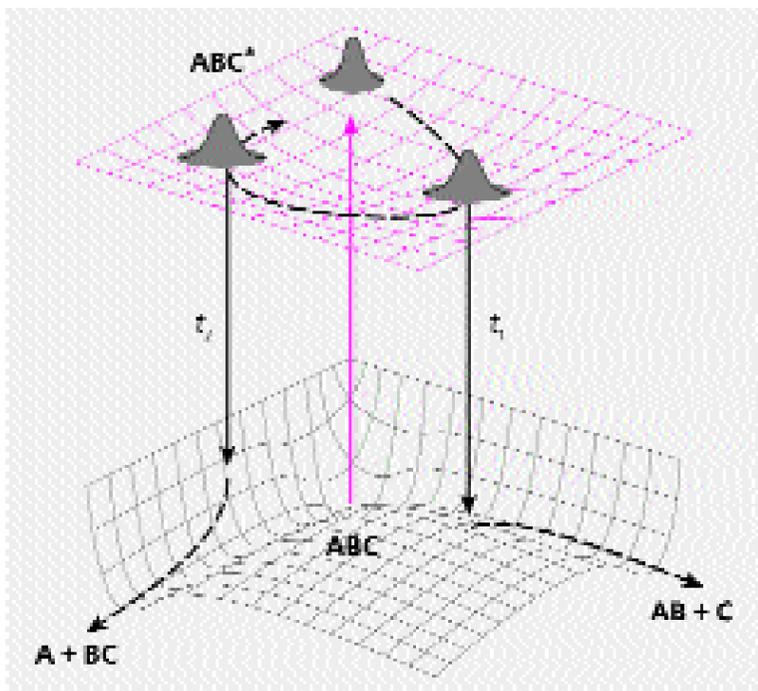


Рис.4. Схема пассивного управления диссоциацией трехатомной молекулы. Первый лазерный импульс возбуждает молекулу ($ABC \rightarrow ABC^*$), а второй, пущенный с задержкой t_1 или t_2 относительно первого, переводит ее в состояние, в котором селективно разрывается связь В—С или А—В.

привлечения и других методов управления, так как обычно движение волнового пакета имеет более сложный характер, чем показано на рис.4.

Теперь меняем поле

Движение волнового пакета в возбужденном состоянии определяется не только потенциальной энергией молекулы, но и формой возбуждающего светового импульса, который создавал этот пакет. Поэтому в поисках новых управляющих параметров химики обратились к электрическому полю лазерного импульса. Зависимость напряженности поля от времени имеет вид

$$E(t) = E_0 f(t) e^{i\omega_0 t},$$

где E_0 — амплитуда поля, ω_0 — центральная частота, $f(t)$ — форма импульса. Функция $f(t)$ и есть основной инструмент управления. Она определяет важнейшие свойства светового импульса — его длительность (т.е. время, за которое $f(t)$ спадает до нуля) и частотный состав, который описывается преобразованием Фурье от функции $E(t)$:

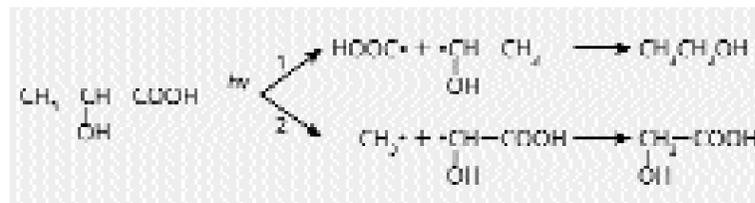
$$E(\omega) = \int E(t) e^{i\omega t} dt.$$

Чтобы направить реакцию по нужному пути, выбирают целевое состояние — определяют, в какое место на потенциальной поверхности и через какое время должен попасть волновой пакет. Затем решают задачу квантового управления: если известна потенциальная поверхность и дано це-

левое состояние, то какой должна быть форма светового импульса $f(t)$, чтобы волновой пакет достиг этого состояния?

Решение, которое находят с помощью численных методов квантовой динамики, обычно приводит к функциям формы довольно сложного вида (рис.5), однако современные экспериментаторы научились получать световые импульсы практически любой формы. Для этого используют специальное устройство, называемое «шэйпером» (от англ. shape — форма). В шэйпере входной импульс простого вида разлагают на отдельные частоты, а затем методами нелинейной оптики одни частоты удаляют, другие усиливают, третьи изменяют и получают заданный импульс. На рис.5 показано, как, управляя формой импульса, можно изменять соотношение различных продуктов диссоциации комплексного соединения железа.

Использование шэйперов во многих случаях позволяет резко увеличить селективность фотохимических реакций. Так, например, с помощью света можно превратить молоко в спирт. Молекула молочной кислоты — основного, после воды, компонента молока — при лазерном облучении распадается по двум направлениям:



Под действием обычного лазерного импульса соотношение конкурирующих продуктов распада $\text{HOOC} / \text{CH}_3 = 24$. При оптимизации формы импульса оно возрастает до 130, т.е. почти вся молочная кислота превращается в этанол.

В самых современных приборах для расчета формы импульса используют обучающие алгоритмы. Общий принцип их действия такой: фотохимическую реакцию проводят с произвольно выбранным лазерным импульсом и сравнивают состояние продуктов с целевым состоянием, за-

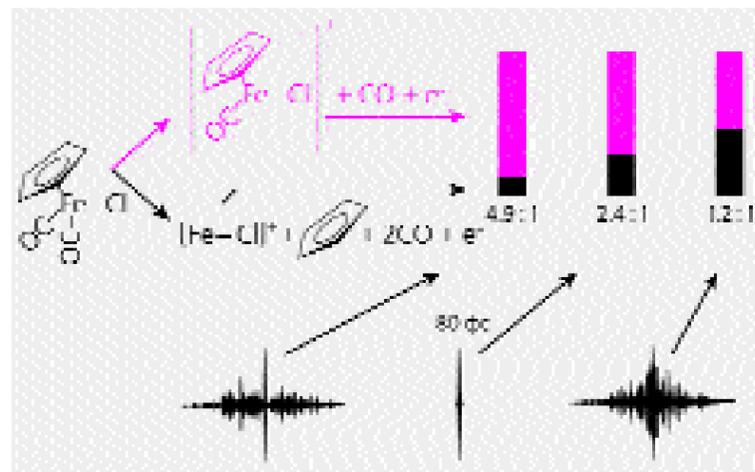
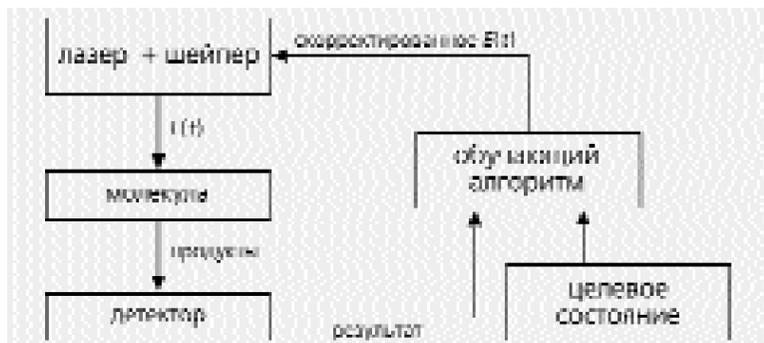


Рис.5. Зависимость выхода продуктов разложения хлорида-дикарбонила цикlopentadiенилжелеза от формы лазерного импульса.

тем, используя теорию оптимального управления, в форму импульса вносят поправки, снова проводят реакцию, и так далее до тех пор, пока не будет достигнуто целевое состояние:



Про такую процедуру говорят, что «лазер учится управлять молекулой».

Активное управление с помощью фазы

В схемах *активного* управления используют квантовый принцип интерференции. Молекулу возбуждают не одним, а двумя *одинаковыми* импульсами с небольшой задержкой между ними. В результате двухканального возбуждения молекула оказывается в смешанном состоянии

$$\Psi(x,t) = \Psi_1(x,t) + \Psi_2(x,t),$$

где волновые пакеты $\Psi_1(x,t)$ и $\Psi_2(x,t)$ отвечают возбуждению первым и вторым импульсами соответственно. Суммарная заселенность возбужденного состояния

$$P = |\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2 = P_1 + P_2 + \Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2$$

складывается из заселенностей P_1 и P_2 , создаваемых каждым импульсом по отдельности, и интерференционного члена $\Psi_1\Psi_2^* + \Psi_1^*\Psi_2$ (Ψ^* — комплексно сопряженная величина). Последний определяется разностью фаз между состояниями 1 и 2 и пространственным перекрытием соответствующих волновых пакетов.

Именно интерференционное слагаемое обеспечивает активное управление. В зависимости от времени задержки между двумя импульсами оно может быть положительным или отрицательным, т.е. второй импульс может увеличивать или уменьшать заселенность возбужденного состояния, созданную первым импульсом. Это похоже на то, как при интерференции двух световых лучей с постоянной разностью фаз суммарная интенсивность

света в одних местах увеличивается, а в других уменьшается. Использование интерференционных эффектов дает еще один параметр для управления, а именно разность фаз между волновыми пакетами.

Подобно случаю пассивного управления, результат зависит от времени задержки между лазерными импульсами, но в схеме «нагрузка—разгрузка» первый импульс начинает реакцию, а второй ее заканчивает, тогда как при активном управлении оба импульса — возбуждающие.

Радужные перспективы

Мы рассмотрели три простейшие схемы квантового управления фотохимическими реакциями, протекающими под действием лазерных импульсов. В этих схемах управляющими параметрами служат время задержки между возбуждающим и считывающим импульсами, форма лазерного импульса и разность фаз между волновыми пакетами, созданными двумя возбуждающими импульсами. Существуют и другие управляющие параметры, которые мы не рассматривали, — длительность импульса, интенсивность электрического поля, зависимость несущей частоты от времени (ее называют чирпом), поляризация импульса. Обычно для того, чтобы направить фотохимическую реакцию по выбранному пути, используют многопараметрические методы управления, представляющие собой сочетание простых схем. В некоторых случаях применяют обучающие алгоритмы, которые позволяют оптимизировать управляющие параметры в ходе реакции.

Теория квантового управления фотохимическими процессами хорошо разработана и объединяет методы квантовой динамики, квантовой химии и теории оптимального управления. Практическое состояние работ в этой области таково, что на конкретных примерах показана принципиальная возможность эффективного управления фотохимическими реакциями в газовой, жидкой и твердой фазах. В частности, предложены методы лазерного разделения изотопов, управления стереохимической чистотой продуктов органических реакций и управления потоком энергии в процессе фотосинтеза. В ближайшее десятилетие можно ожидать первых практических приложений квантового управления не только в химии, но и в биологии, медицине, лазерной технологии и телекоммуникациях. ■

Литература

1. Еремин В.В., Уманский И.М. // Соросовский образовательный журнал. 1999. №8. С.48—54.
2. Кузьмин М.Г. Фотохимия // Энциклопедия «Современное естествознание». Т.1. Физическая химия. М., 1999. С.87—93.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1963. С.185—188.
4. Степанов Н.Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1996. №10. С.33—41.