



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОДИНОЧНОГО ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА И МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СРЕДЫ

Н.М. Моисеева, В.В. Яцышен

В настоящее время известно множество химических реакций, инициируемых лазерными импульсами. Под воздействием мощных лазерных импульсов во многих средах происходит нарушение равновесного состояния, которое сопровождается химическими реакциями (см.: [3; 6–11]). Это явление впервые было открыто и исследовано в работах Дж. Портера, М. Эйгена и Р. Норриша в 50–60-е гг. XX века. Временное разрешение при измерении длительности импульсов составляло 10^{-3} с. Несколько позднее для инициирования химических реакций стали применять короткие лазерные импульсы (см.: [9; 11]). Позднее мощность импульсов росла и их длительность сокращалась; появилось новое направление, называемое фемтохимией [11]. В настоящее время известно множество химических реакций, протекающих под воздействием электромагнитного излучения (см.: [3; 6–11]). С помощью фемтосекундных импульсов исследуются процессы фотосинтеза [10], фотодиссоциации гемоглобина [6], кинетики зрения [3]. По изменению формы лазерных импульсов можно судить о наличии химической реакции в биологических средах [3]. Известны сотни реакций горения и взрыва в неорганических газовых смесях, которые вызываются лазерными импульсами длительностью 10^{-5} с [8]. При помощи импульсов электромагнитного поля молекулы возбуждаются до энергии активации данной химической реакции, поэтому можно управлять реакцией, «указывая» ей необходимое направление. Поскольку концентрации химических веществ в составе среды зависят от времени, это должно отразиться как на ее линейных оптических свойствах, так и на нелинейных. Изучение влияния скорости реакции на диэлектрическую проницаемость и нелинейную восприимчивость среды, а также пре-

образование формы огибающей оптического импульса как результат взаимодействия с реагирующей средой составляют цель настоящей работы.

В работах [4; 5] была найдена математическая модель оптических свойств реагирующей среды, взаимодействующей с электромагнитными импульсами. Выражения для диэлектрической проницаемости и нелинейной восприимчивости получены путем решения кинетического уравнения методом последовательных приближений по полю [2]. Вектор электрической индукции \vec{D} определяется свойствами среды:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (1)$$

где $\vec{P} = \chi\vec{E}$.

Если напряженность электрического поля падающей на среду электромагнитной волны сравнима с напряженностями полей, действующих между частицами среды, то эта связь уже не будет описывать происходящих в среде явлений. В этом случае поляризацию среды можно представить в виде

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL}. \quad (2)$$

\vec{P}^{NL} – нелинейная часть поляризации, ее можно представить в виде

$$\vec{P}^{NL} = \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (3)$$

где каждое из слагаемых в нелинейной части пропорционально указанной в скобках степени напряженности поля \vec{E} :

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk} E_j E_k. \quad (4)$$

Пусть в среде имеется n типов носителей зарядов – положительных и отрица-

тельных ионов и электронов. Многокомпонентная среда при отсутствии электромагнитного излучения находится в равновесном состоянии и химических реакций в ней не происходит. Тогда для каждого типа зарядов i массой m_i в любой момент времени t справедливо распределение Максвелла:

$$f_i(t, \vec{r}, \vec{v}) = f_{i0}(\vec{r}, \vec{v}) = N_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT_i} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_i v^2}{2kT_i}}, \quad (5)$$

где \vec{v} – скорость частиц;
 \vec{r} – радиус-вектор;
 N_i – концентрация зарядов i -го сорта в точке \vec{r} , причем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_i(t, \vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} = N_i. \quad (6)$$

При взаимодействии со средой сверхкороткого оптического импульса заряженные частицы среды будут двигаться в переменном электромагнитном поле, равновесие в среде нарушится, изменятся функции распределения частиц по скоростям. Это изменение можно записать в виде: $f_i(t, \vec{r}, \vec{v}) = f_{i0} + f_{i1} + f_{i2}$. Первое слагаемое вычисляется по формуле (5), второе – изменением функции распределения скоростей зарядов под действием переменного электрического поля, а третье определяется движением частиц в переменном магнитном поле. Кроме того, в среде происходит химическая реакция. Число частиц каждого сорта будет меняться,

но при этом должен выполняться закон сохранения электрического заряда $\sum N_i q_i = \text{const}$ и закон сохранения количества вещества $\sum N_i m_i = \text{const}$. Первое приближение f_{i1} по полю в случае двухкомпонентной среды было найдено решением системы кинетических уравнений для реагирующей среды [1]. Неравновесные части f_{i1} функций распределения частиц по скоростям были применены для нахождения вычисления тока смещения, а затем диэлектрической проницаемости среды:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \pi i \frac{i \frac{q_1^2}{m_1} N_1 (\omega + iL_{22}) + q_1 q_2 \left(\frac{N_2}{m_2} L_{12} + \frac{N_1}{m_1} L_{21} \right) + i \frac{q_2^2}{m_2} N_2 (\omega + iL_{11})}{2 \cdot \omega (\omega - \omega_1) (\omega - \omega_2)}. \quad (7)$$

В последней формуле введены обозначения: $\omega_1 = \frac{\lambda_1}{i}$, $\omega_2 = \frac{\lambda_2}{i}$, $\lambda_{1,2}$ – собственные значения матрицы кинетических коэффициентов реакции [4; 5].

Формула (7) справедлива как для одиночного импульса, так и для периодических импульсов, при этом форма огибающей может быть произвольной [5].

Пусть плоская электромагнитная волна частоты ω с огибающей, произвольным образом зависящей от времени, с линейной поляризацией с азимутом 45° падает на многокомпонентную среду под углом θ_i (рис. 1). В среде под воздействием излучения происходит химическая реакция.

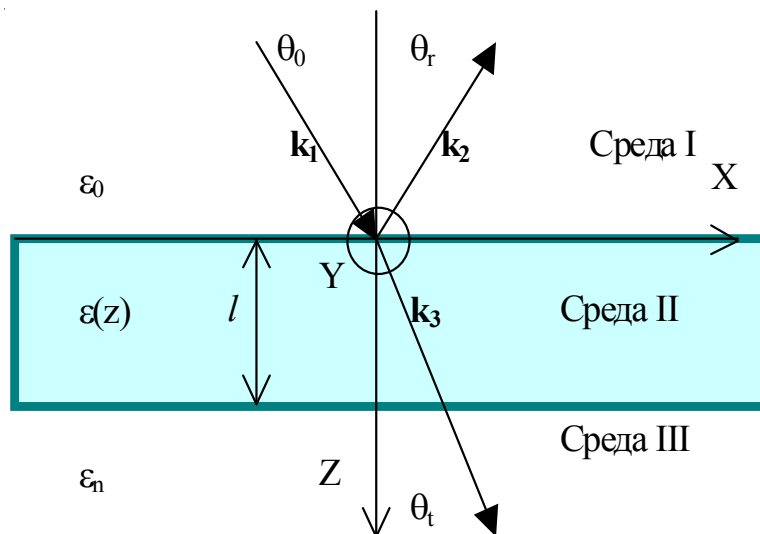


Рис. 1. Распространение света в плоской неоднородной среде толщины d (k_p, k_2, k_3 – волновые векторы падающей, отраженной и прошедшей волн соответственно)

Найдем решение уравнений Максвелла для такой среды. Возникающие под действием электромагнитной волны коллективные процессы в среде учтем, подставив в уравнения Максвелла формулу (17) в работе [5] для тока смещения. Будем учитывать, что исходя из закона Снеллиуса $\frac{\partial}{\partial x} A = ik_{\parallel} \cdot A = ia \frac{\omega}{c} \cdot A$, а из симметрии задачи следует, что $\frac{\partial}{\partial y} A = ik_y \cdot A = 0$. Из уравнений для роторов получим систему дифференциальных уравнений для проекций полей \vec{E} и \vec{H} в частных производных:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial E_y}{\partial z} &= \frac{1}{c} \frac{\partial H_x}{\partial t}, \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} &= ik_{\parallel} H_z + \frac{1}{c} \frac{\partial E_y}{\partial t} + \frac{\pi}{2c} \int_0^t \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j h_{ij}(t-\tau) E_y(\tau) d\tau, \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} &= -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial E_x}{\partial t} + \frac{\pi}{2} \int_0^t \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j h_{ij}(t-\tau) E_x(\tau) d\tau \right), \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} + ik_{\parallel} E_z, \\ \frac{1}{c} \frac{\partial H_z}{\partial t} &= -ik_{\parallel} E_y, \\ \frac{1}{c} \left(\frac{\partial E_z}{\partial t} + \frac{\pi}{2} \int_0^t \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j h_{ij}(t-\tau) E_z(\tau) d\tau \right) &= ik_{\parallel} H_y. \end{aligned} \right. \quad (8)$$

Здесь $h_{ij}(t)$ – импульсная реакция системы кинетических уравнений реагирующей среды. Выполним преобразование Фурье над системой (8). При интегрировании производные по времени дают множитель $i\omega$, останется только дифференцирование по переменной z :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dE_y(\omega)}{dz} &= \frac{i\omega}{c} H_x(\omega), \\ \frac{dH_x(\omega)}{dz} &= ik_{\parallel} H_z(\omega) + \frac{i\omega}{c} E_y(\omega) + \frac{\pi}{2c} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega) E_y(\omega), \\ \frac{dH_y(\omega)}{dz} &= -\frac{i\omega}{c} E_x(\omega) - \frac{\pi}{2c} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega) E_x(\omega), \\ \frac{dE_x(\omega)}{dz} &= -\frac{i\omega}{c} H_y(\omega) + ik_{\parallel} E_z(\omega), \\ \frac{i\omega}{c} H_z(\omega) &= -ik_{\parallel} E_y(\omega), \\ \frac{i\omega}{c} E_z(\omega) + \frac{\pi}{2c} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega) E_z(\omega) &= ik_{\parallel} H_y(\omega). \end{aligned} \right. \quad (9)$$

Обозначим:

$$\alpha^2 = \left(\frac{k_{\parallel}}{k_0} \right)^2 = \varepsilon \sin^2(\theta_i). \quad (10)$$

Исключим из уравнений (9) проекции H_z и E_z , получим систему из четырех обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} E_y(\omega) \\ H_x(\omega) \\ H_y(\omega) \\ E_x(\omega) \end{pmatrix} = \frac{i\omega}{c} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 - \frac{i\pi}{2\omega} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega) - \alpha^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\alpha^2}{1 - \frac{i\pi}{2\omega} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega) - \alpha^2} & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y(\omega) \\ H_x(\omega) \\ H_y(\omega) \\ E_x(\omega) \end{pmatrix} \quad (11)$$

Введем обозначение

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{i\pi}{2\omega} \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{m_j} N_j K_{ij}(\omega).$$

Тогда система (11) примет вид, аналогичный описывающей распространение плоской электромагнитной волны в плоской однородной изотропной среде [1]. Система кинетических уравнений [2] реагирующей среды была решена во втором приближении по полю [4; 5]; получено выражение для тензора третьего ранга нелинейной восприимчивости многокомпонентной среды:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{1}{8c\Delta^2} \times \left\{ \begin{aligned} &\frac{Nq_1^3}{m_1^3} (\omega + iL_{22}) (\omega + i(L_{22} - L_{21})) - \frac{N_2 q_2^3}{m_2^3} (\omega + iL_{11}) (\omega + i(L_{11} - L_{12})) + \\ &+ \frac{q_1 q_2}{m_1 m_2} ((q_1 N_2 + q_2 N_1) L_{12} L_{21} + i(q_1 N_2 L_{12} (\omega + iL_{22}) + q_2 N_1 L_{21} (\omega + iL_{11}))) \end{aligned} \right\} \times \alpha_{ijk} \quad (12)$$

Здесь α_{ijk} – тензор третьего ранга, символ Δ^2 обозначает

$$\Delta^2 = (\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)(2\omega - \omega_1)(2\omega - \omega_2). \quad (13)$$

Решение задачи о распространении света в реагирующей среде для линейного случая сводится к уравнениям (9) и (11) и расчету коэффициента отражения. Отраженное поле первой гармоники имеет в спектральном представлении вид

$$\vec{E}_R(\omega) = R(\omega) \vec{E}_I(\omega). \quad (14)$$

Во временном представлении связь (14) имеет вид

$$\vec{E}_R(t) = \int_0^t R(t-\tau) \vec{E}_I(\tau) d\tau. \quad (15)$$

Формула (13), также как и (7), была получена методом импульсной реакции и с по-

мощью преобразований Фурье. Формула (7) позволяет рассчитать изменение формы оптического импульса, имеющего несущую частоту, близкую к действительной части одной из собственных частот ω_{12} системы кинетических уравнений, при отражении его от реагирующей среды. Огибающая импульса – аб-

солютно интегрируемая функция времени произвольной формы.

Рассмотрим гауссов радиоимпульс (см. рис. 2, 3). Зависимость вектора электрического поля от времени имеет вид

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp\left(i\vec{k}\vec{r} - \beta(t - \tau)^2\right) \cos(\omega_c t). \quad (16)$$

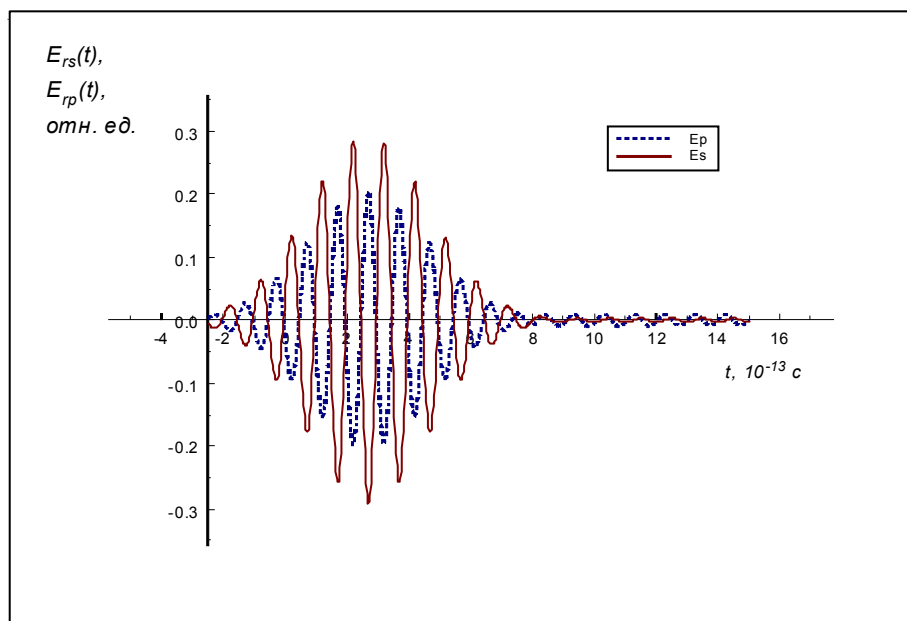


Рис. 2. Отраженный одиночный гауссов радиоимпульс при $\omega_c = \omega_1$

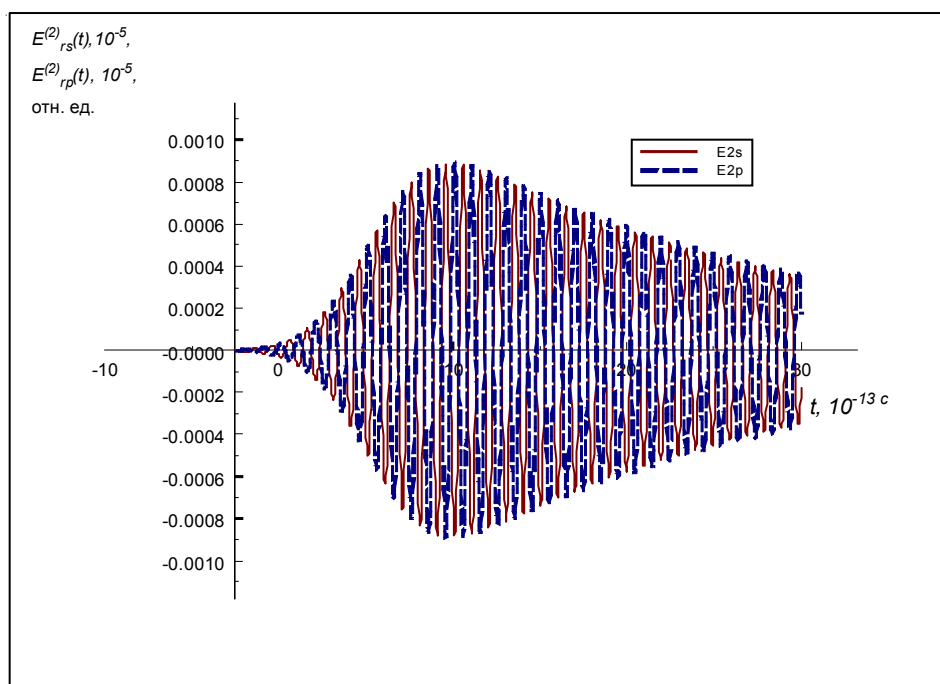


Рис. 3. Отраженный одиночный гауссов радиоимпульс второй гармоники при $\omega_c = \omega_1$

Рассмотрим прямоугольный радиоимпульс той же частоты и длительности τ_c (рис. 4, 5). Зависимость сигнала от времени имеет вид

$$\vec{E}_i(\vec{r}, \omega) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cos(\omega_c t) \left[\sigma\left(t + \frac{\tau_c}{2}\right) - \sigma\left(t - \frac{\tau_c}{2}\right) \right]. \quad (17)$$

В случае пилообразного радиоимпульса зависимость вектора электрического поля от времени имеет вид

$$\vec{E}(r, t) = \vec{A}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}) at \cos(\omega_c t) [\sigma(t) - \sigma(t - \tau)]. \quad (18)$$

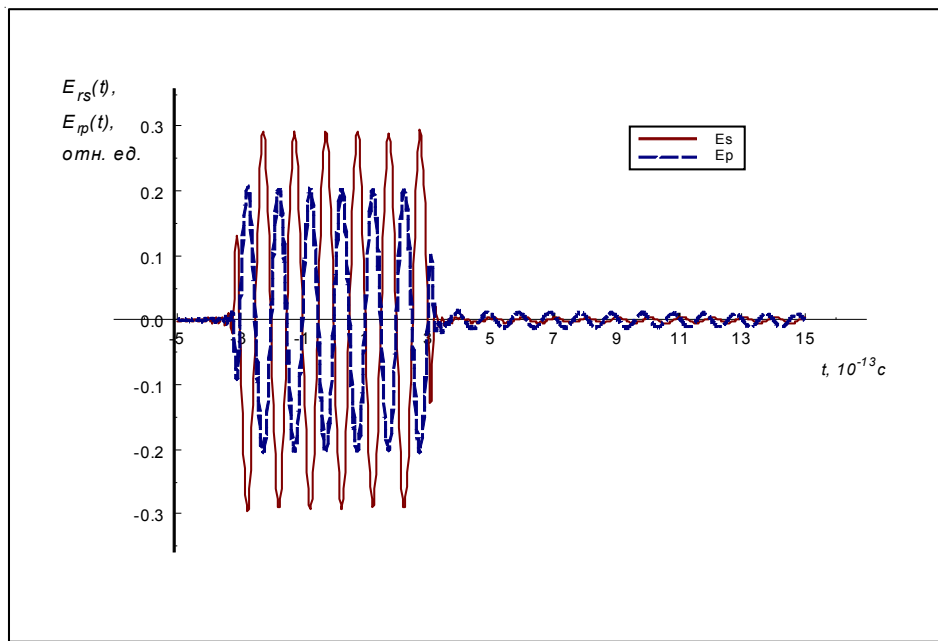


Рис. 4. Отраженный одиночный прямоугольный радиоимпульс при $\omega_c = \omega_1$

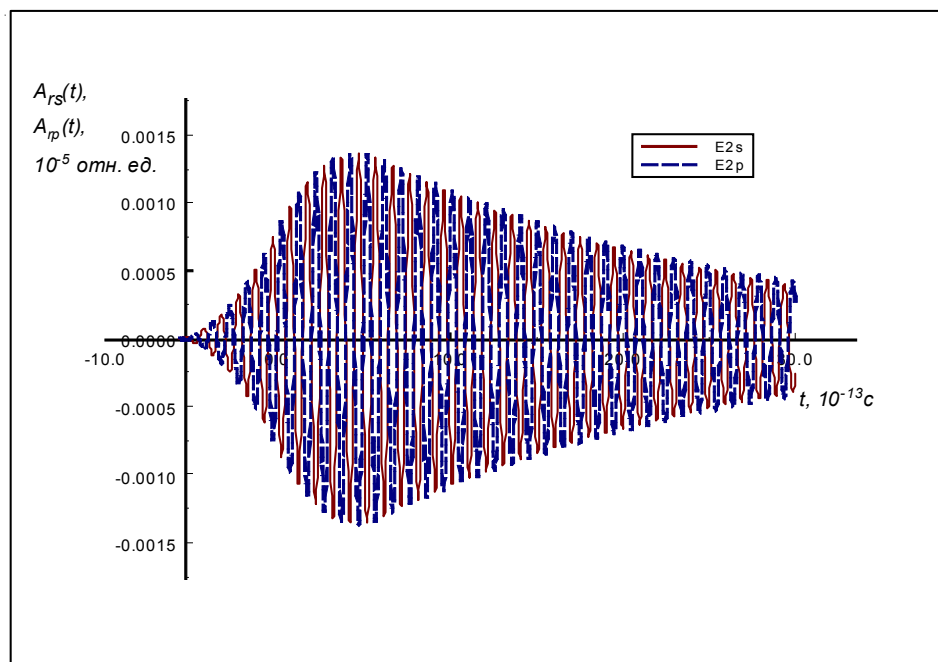


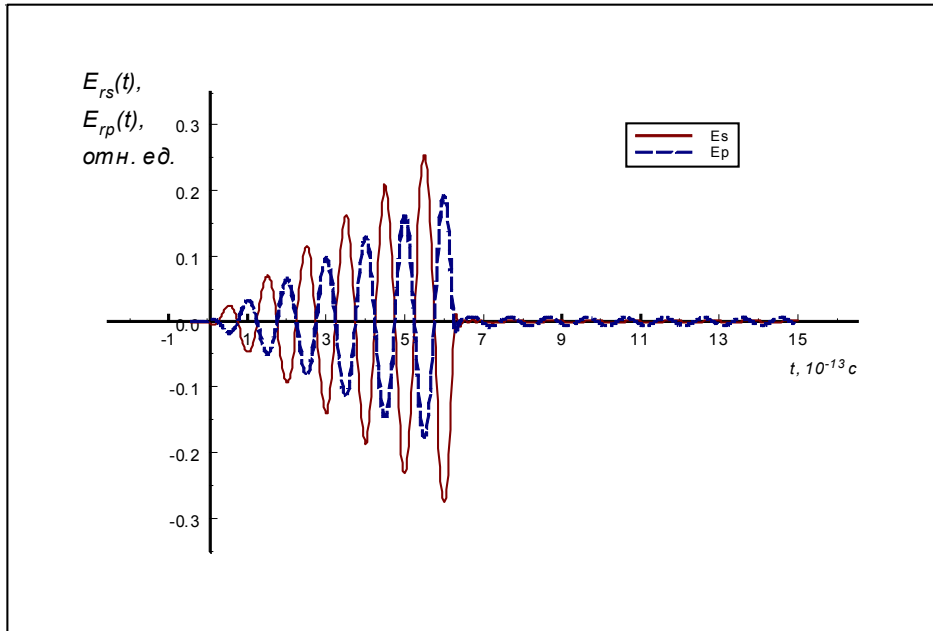
Рис. 5. Отраженный одиночный прямоугольный импульс второй гармоники при частоте сигнала лазерного импульса $\omega_c = \omega_1$

Зависимость от времени отраженных сигналов первой и второй гармоники для волн s - и p -поляризации показаны на рисунке 6.

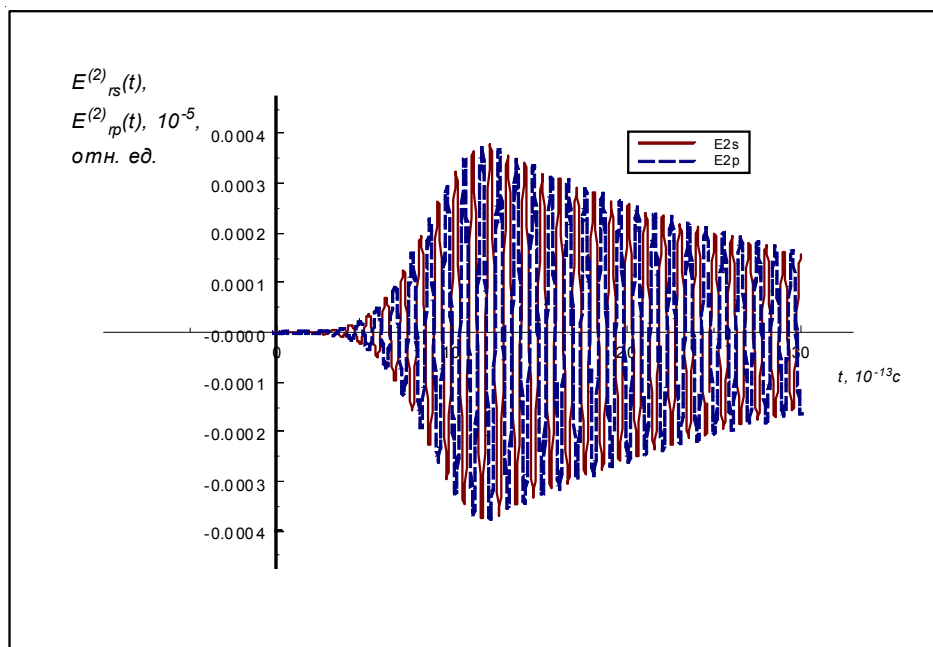
Рассчитаем форму отраженного гигантского радиоимпульса (рис. 7). Зависимость от

времени вектора напряженности электрического поля имеет вид

$$\vec{E}(t) = at \exp(-\beta t^2) \sin(\omega_c t). \quad (19)$$



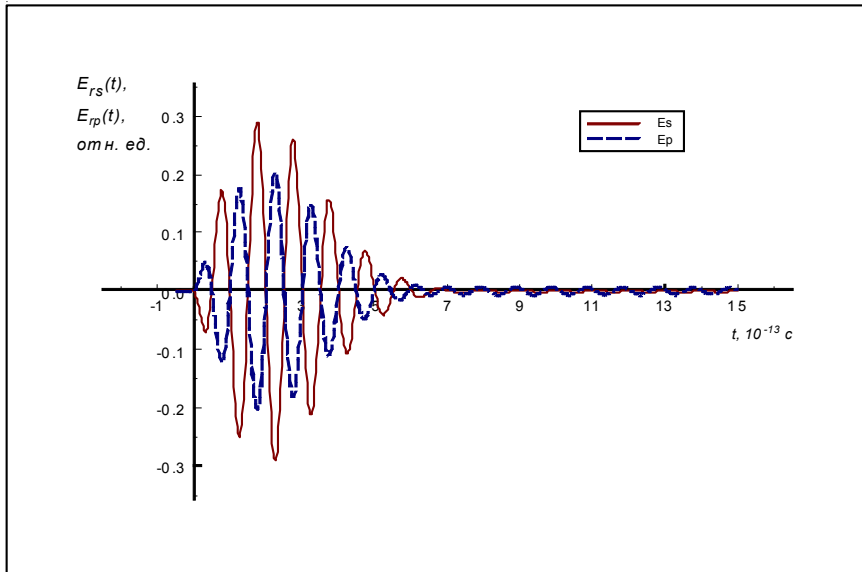
a



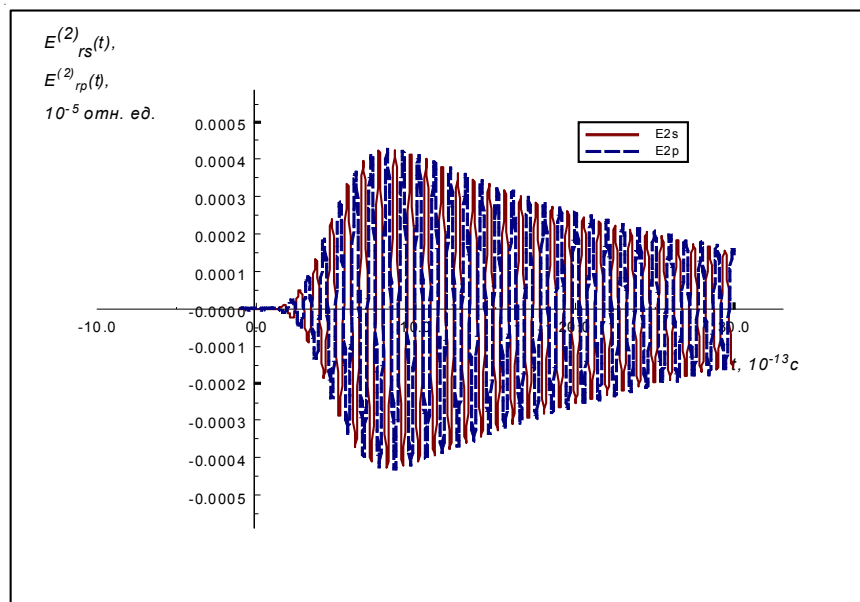
б

Рис. 6. Отраженный одиночный радиоимпульс пилообразной формы:

a – первой гармоники при $\omega_c = \omega_1$; *б* – импульс второй гармоники при частоте сигнала лазерного импульса $\omega_c = \omega_1$



a



б

Рис. 7. Отраженный одиночный гигантский радиоимпульс:
 а – первой гармоники при $\omega_c = \omega$; б – импульс второй гармоники
 при частоте сигнала лазерного импульса $\omega_c = \omega_1$

Для сигнала любой формы $\vec{E}(t)$, падающего на среду, отраженного или прошедшего, можно рассчитать его спектральную плотность. Тогда энергетический спектр отражения связан со спектрами падающей и отраженной волн формулой:

$$\Re(\omega) = \frac{E_r(\omega) E_r^*(\omega)}{E_i(\omega) E_i^*(\omega)} \quad (20)$$

Особенности спектра отражения несут информацию о скорости процессов, происходящих в нестационарной среде.

Индукцируемые лазером химические процессы приводят к изменению оптических свойств реагирующей среды. Диэлектрическая проницаемость среды и нелинейная восприимчивость должны иметь резонансы на частотах, определяемых системой кинетичес-

ких уравнений химической реакции. При взаимодействии со средой импульсов специальной формы наибольшее искажение формы сигнала и возрастание амплитуды сигнала второй гармоники наблюдается на этих частотах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М. : Мир, 1974. – 720 с.
2. Гинзбург, В. Л. Волны в магнитоактивной плазме / В. Л. Гинзбург, А. А. Рухадзе. – М. : Наука : Физматлит, 1970. – 208 с.
3. Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул / под ред. В. С. Летохова. – М. : Наука, 1987. – 252 с.
4. Моисеева, Н. М. Влияние кинетики быстропротекающей реакции на отклик волны, отраженной реагирующей средой / Н. М. Моисеева, В. В. Яцышен // ВНМТ. – 2004. – Т. 11, № 4. – С. 31–34.
5. Моисеева, Н. М. Отклик реагирующей среды на сверхкороткий оптический импульс / Н. М. Моисеева, В. В. Яцышен // Сб. науч. тр. конф. «Лазеры. Измерения. Информация-2009». – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – С. 312–327.
6. Пикосекундная спектроскопия гемоглобина / Б. М. Джагиров [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1989. – Т. 53, № 8. – С. 1504–1509.
7. Стейнфелд, Дж. Индуцируемые лазером химические процессы / Дж. Стейнфелд. – М. : Мир, 1987. – 312 с.
8. Старик, А. М. О механизмах инициирования горения в смесях $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{воздух}$ при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением / А. М. Старик, Б. И. Луховицкий, Н. С. Титов // Кинетика и катализ. – 2007 – Т. 48, № 3. – С. 368–387.
9. Фотохимическое действие инфракрасного излучения / Н. Г. Басов [и др.] // ДАН. – 1971. – Т. 198. – С. 1043.
10. Чекалин, С. В., Матвеец, Ю. А., Ярцев, А. П. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. – 1989. – Т. 53, № 8. – С. 1462–1466.
11. Femtosecond Chemistry / ed. by J. Manz and L. Worste. – Vol. 1, 2. – Weinheim ; N. Y. ; Basel ; Cambridge ; Tokio : VCH, 1995.