

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ФЕМТОХИМИИ**

**О. М. САРКИСОВ**

Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Успехи лазерной физики дали в руки исследователей лазеры, генерирующие импульсы света фемтосекундной длительности. Эти импульсы сразу начали использоваться для исследований в различных областях науки и, в первую очередь, в химии. В 1999 году американский ученый А. Zewail получил нобелевскую премию по химии за развитие исследований с применением фемтосекундных импульсов. Появилась новая область исследований, которая получила название фемтохимия [1-5]. Сегодня эта область знаний уже достаточно структурирована, в результате чего можно говорить о новых направлениях исследований в фемтохимии. В этом сообщении рассказывается о некоторых направлениях исследований с использованием фемтосекундных импульсов.

Основные экспериментальные возможности, обусловленные особенностями фемтосекундных импульсов, следующие.

1. Короткая длительность импульсов позволяет регистрировать в реальном времени временную эволюцию внутримолекулярных процессов на фемто-субпикосекундной шкале времени.

2. Значительная спектральная ширина и когерентность светового импульса позволяет когерентно возбуждать несколько возбужденных колебательных состояний. Этот новый для химии тип возбужденных состояний, который называется когерентным колебательным волновым пакетом, позволил развить новое направление – *когерентную химию*. Оказалось, что, варьируя амплитудно-фазовые характеристики возбуждающего импульса, можно управлять динамикой и выходом продуктов реакции.

3. Высокая интенсивность (пиковая мощность) фемтосекундных импульсов позволяет эффективно осуществлять многофотонные процессы поглощения света даже при незначительной энергии импульса.

Особенности фемтосекундных импульсов определили развитие следующих направления исследований в химии.

1. Механизмы элементарных реакций на фемто-субпикосекундной шкале времени.
2. Когерентные процессы и реакции.

3. Использование многофотонного поглощения. В данном сообщении это направление рассматривается на примерах использования многофотонного поглощения в оптической микроскопии и в оптических манипуляторах.

Первое направление связано с короткой длительностью возбуждающего импульса, второе – с когерентным возбуждением нескольких стационарных колебательных состояний, из-за чего направление реакции зависит от фазовых характеристик возбуждающего импульса, третье – с эффективностью многофотонных процессов поглощения ультракоротких импульсов света.

## 1. Механизмы элементарных реакций на фемто-субпикосекундной шкале времени

### 1.1. Методика изучения динамики процессов и реакций на фемто-пикосекундной временной шкале.

Для экспериментального изучения динамики реакции мы используем метод «возбуждение – зондирование» (рис. 1). Первый импульс возбуждает изучаемые объекты, через некоторое время ( $t$  зондирующий импульс регистрирует изменения, происшедшие в молекулярной системе за это время. Время задержки ( $t$  варьируется изменением оптического пути зондирующего импульса. Развита различные методики по регистрации зависимости отклика системы от временной задержки

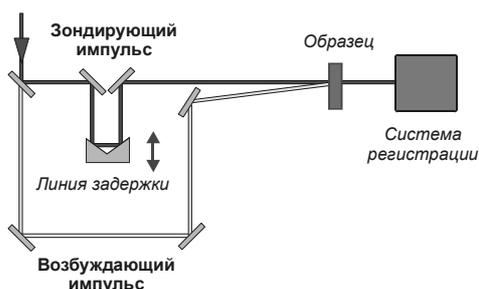


Рис. 1. Принципиальная схема метода «возбуждение-зондирование».

между возбуждающим и зондирующим фемтосекундными импульсами: по флуоресценции, поглощению, повороту плоскости поляризации зондирующего импульса и т.д. Наиболее активно используется регистрация отклика по поглощению с использованием в качестве зондирующего импульса «белого света», который генерируется при фокусировке фемтосекундного импульса в кювету с дистиллированной водой. В этом случае детектируется динамика фотоиндуцированного спектра поглощения в спектральной области 1000-380 нм. Регистрируется как индуцированная плотность образца  $D(\lambda)$ , так и индуцированная импульсом света оптическая плотность  $D^*(\lambda, t)$  при различных временных задержках. Поступающие на компьютер

данные обрабатываются программой, написанной на Labview, в ходе эксперимента. Регистрируется сразу дифференциальное поглощение ( $D(\lambda, t) = D^*(\lambda, t) - D(\lambda)$ ), где  $D$  – дифференциальная оптическая плотность, т. е.  $\Delta OD$ , что позволяет наблюдать как спектр фотовыцветания, так и спектр поглощения.

## 1.2. Механизмы элементарных реакций.

Это направление уже довольно хорошо развито. В рамках этого направления развиты представления об элементарной химической реакции как совокупности внутримолекулярных процессов. Определены характерные времена этих процессов, а также зависимости этих времен от структуры молекул и окружающей среды. Были изучены различные типы реакций: реакции изомеризации [5]; реакции переноса внутримолекулярного [6] и межмолекулярного переноса протона [7]; реакции переноса электрона в донорно-акцепторных комплексах [8]; мономолекулярные реакции в бифункциональных соединениях [9]. Для иллюстрации этого направления ограничимся только одним примером [9], а именно, изучением механизма внутримолекулярных процессов, которые индуцируются фемтосекундным импульсом в 8'-[(2-hydroxy-1-naphthyl)methylideneamino]-1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2',3'-[3H]-naphtho[2,1-b][1,4]oxazine. Будем называть это бифункциональное соединение БФ-1.

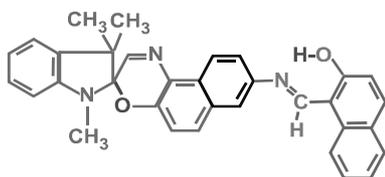


Рис. 2. Структурная формула соединения БФ-1.

Его структурная формула показана на рис. 2.

Для иллюстрации на рис. 3. показаны экспериментальные данные по динамике спектров фотоиндуцированного поглощения под действием фемтосекундного импульса для этого соединения. Сделав сечение, параллельное оси – длина волны, мы получим спектр фотоиндуцированного поглощения в данный момент времени. Сделав сечение, параллельное оси – временная задержка, мы имеем временную эволюцию поглощения на определенной длине волны.

На базе экспериментальных данных, показанных на рис. 3, и исследований этого соединения методами стационарной спектроскопии установлен механизм реакции, который показан на рис. 3. Экспериментально наблюдаются два канала этой фотореакции: перенос протона от атома кислорода к атому азота, в результате которого енольная форма (обозначим  $S^E$ ) переходит в кето-таутомер (обозначим  $S^K$ ); разрыв спиросвязи между атомом углерода и кислорода с образованием изомера.

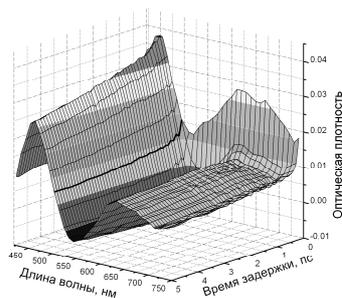


Рис. 3. Экспериментальные данные по динамике фотоиндуцированного поглощения для бифункционального соединения БФ-1.

В результате образуются два продукта: изомерная форма В, имеющая спектр поглощения в видимой спектральной области 479-550 нм; кето-таутомер, имеющий спектр поглощения в области 615 нм. В рамках первого канала осуществляются следующие процессы: внутримолекулярный перенос протона –  $k_1$ ; поворота вокруг С-С связи –  $k_2$ ; неадиабатический переход из возбужденного электронного состояния в основное электронное состояние в  $S_0$  –  $k_3$ . В рамках второго канала осуществляются следующие процессы: разрыв спиросвязи С-О –  $k_4$ ; неадиабатический переход в основное электронное состояние –  $k_5$ ; поворот вокруг С-N связи –  $k_6$ . Определенные константы скорости этих процессов показаны в таблице.

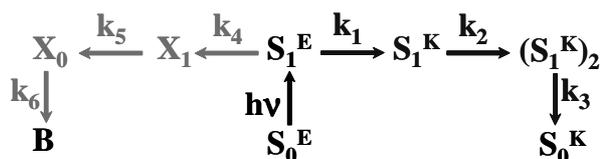


Рис. 4. Механизм внутримолекулярных процессов в фотореакции соединения БФ-1.

Таблица

$k_1^{-1}$	$k_2^{-1}$	$k_3^{-1}$	$k_4^{-1}$	$k_5^{-1}$	$k_6^{-1}$
80 фс	11000 фс	18000 фс	230 фс	800 фс	11000 фс

## 2. Когерентные процессы и реакции

Это направление является принципиально новым для химии. Под действием фемтосекундного импульса в молекулах синхронизовано, т. е. когерентно, возбуждаются несколько стационарных колебательных состояний. Такой тип возбужденного состояния называется когерентным колебательным волновым пакетом и является новым понятием для экспериментальной химии. Волновая функция когерентного колебательного волнового пакета описывается суперпозицией волновых функций стационарных колебательных состояний:

$$\Psi = \sum C_k \varphi_k \exp(-tE_k/\hbar), \quad (1)$$

где  $C_k = |C_k| \exp(-i\gamma_k)$ , а  $\varphi_k$ ,  $|C_k|$  и  $\gamma_k$  – волновые функции, амплитуды и фазы движения ядер в стационарных колебательных состояниях, входящих в волновой пакет.

Квадрат модуля волновой функции когерентного колебательного волнового пакета характеризует плотность вероятности нахождения системы в конфигурационном пространстве

$$|\Psi|^2 = \sum |C_k|^2 |\varphi_k|^2 + \sum \sum C_n C_k \varphi_n \varphi_k \exp[-(E_k - E_n)t/\hbar]. \quad (2)$$

Ключевым словом является когерентность, которое характеризует синхронность движения ядер и определяется вторым слагаемым. Этот член зависит от времени, амплитуд и фаз, входящих в волновой пакет стационарных состояний. Экспериментально когерентный волновой пакет наблюдается как осцилляции регистрируемого сигнала.

Процессы и реакции, протекающие с участием когерентного пакета, называют когерентными, а химические превращения с участием когерентных процессов – когерентной химией.

После поглощения фемтосекундного импульса света в молекуле реагента создается когерентный волновой пакет, в котором движения ядер синхронизованы, а энергия возбуждения локализована в определенном месте молекулы. Однако синхронизация движения ядер очень быстро теряется, а энергия возбуждения расплывается по молекуле, т.е. по всем колебательным модам молекулы. В результате этих процессов регулярное движение ядер переходит в стохастическое движение и дальше осуществляется традиционный механизм реакции. Однако, если возбуждаются колебания, которые участвуют в химическом превращении, то реакция может происходить быстрее процессов стохастизации.

Различие между когерентной и традиционной химией заключается в следующем. В стохастической, т.е. традиционной реакции, локализация энергии в нужном месте молекулы определяется статистической флуктуацией. В когерентной же химии локализация энергии в нужном месте молекулы создается структурой когерентного колебательного волнового пакета. Имеются два преимущества проведения реакции в когерентном режиме: возможность получения информации об активных колебательных модах, участвующих в реакции; возможность управления динамикой реакции и выходом продуктов реакции.

### 2.1. Особенности проведения реакции в когерентном режиме

Как уже говорилось, динамика когерентного волнового пакета экспериментально регистрируется как осцилляции. Тогда Фурье-анализ осцилляционного движения ядер позволяет определить частоты колебательных мод, их амплитуды и изменение фазы в результате реакции для различных колебательных мод. Это означает, что когерентный эксперимент поз-

воляет определить не только временную эволюцию реакции, но и колебательные моды, активные в реакции.

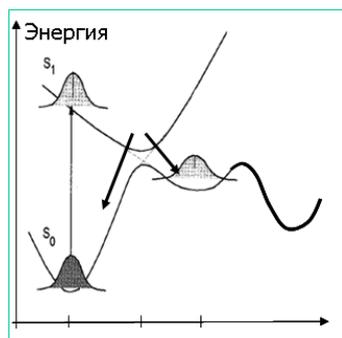
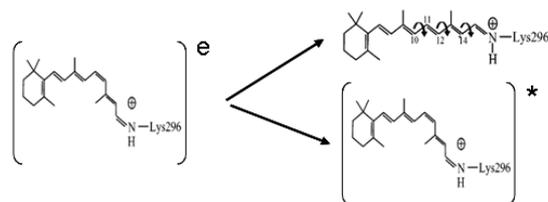


Рис. 5. Схема поверхностей потенциальной энергии основного ( $S_0$ ) и электронно-возбужденного ( $S_1$ ) состояний ретиналя в зрительном родопсине.

В качестве примера возможности получения информации об активных колебательных модах, участвующих в реакции, рассмотрим первичный акт зрения – реакцию изомеризации 11-цис-ретиналя в зрительном пигменте родопсина [11]. Согласно современным представлениям [12], реакцию можно представить следующим образом (рис. 5.). Образованный фемтосекундным импульсом в молекуле 11-цис-ретиналя когерентный колебательный пакет движется по поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в электронном состоянии  $S_1$  и расщепляется в области конического пересечения с ППЭ основного электронного состояния ( $S_1/S_0$ ) на два подпакета, которые «перескакивают» на поверхность основного электронного состояния. Образование продуктов реакции происходит вследствие неадиабатического перехода волнового пакета с  $S_1$  на  $S_0$  ППЭ. Таким образом, реакцию электронно-возбужденного цис-ретиналя можно представить как двухканальную реакцию:



Слева – электронно возбужденная молекула 11цис-ретиналя. Справа два продукта – фотородопсин (транс-ретиналь, искаженный из-за белкового окружения) и колебательно-возбужденная молекула *цис*-ретиналя. Первичная стадия образования фотородопсина протекает за 200 *фс*.

Экспериментально были обнаружены осцилляции в сигналах поглощения фотородопсина<sub>570</sub> и колебательно-возбужденных молекул *цис*-ретиналя ( $P_{498}$ ), которые интерпретировались как динамика когерентного колебательного пакета. Эти осцилляции наблюдались в те-

чение 1-2 пикосекунд после возбуждения. Цифры внизу указывают длину волны максимального поглощения. Проведенный Фурье анализ динамики когерентного волнового пакета позволил в обоих продуктах определить частоты колебательных мод, их амплитуды и изменение фазы в результате реакции для различных колебательных мод. Во всей полосе поглощения Фото<sub>570</sub> был получен одинаковый набор частот от 62 до 430  $см^{-1}$ , основными из которых являются 62 и 160  $см^{-1}$ . В полосе поглощения Р<sub>498</sub> был получен набор несколько отличающихся частот, основными из которых являются 142 и 49  $см^{-1}$ . Естественно, встает вопрос, относится ли волновой пакет к реакционным колебательным степеням свободы или пакет возникает на колебательных модах, не относящихся к химическому акту. Если бы определенные колебательные моды не участвовали в реакции, то никаких изменений в фазах этих колебаний не наблюдалось бы при образовании продукта. Однако в эксперименте для определенных колебательных мод наблюдаются незначительное изменение фазы осцилляций в областях поглощения Р<sub>498</sub> и Фото<sub>570</sub> и резкое изменение фаз колебательных мод при переходе от одной спектральной области к другой, т.е. прохождения области пересечения ППЭ. Это говорит о том, что реакция когерентна и эти колебательные моды участвуют в реакции.

Таким образом, выявленные в данной работе частоты осцилляций соответствуют колебательным модам, активным в элементарном акте изомеризации 11-*цис*-ретинала в родопсине и в процессе восстановления исходного состояния Р<sub>498</sub>. Полученные результаты подтверждают гипотезу, высказанную в [13], согласно которой, делокализованные торсионные колебания полиеновой цепи 11-*цис*-ретинала играют в этой реакции крайне важную роль. Таким образом, развитый в настоящей работе подход может являться экспериментальным методом для определения активности тех или иных колебательных мод.

## 2.2. Когерентное управление

В когерентной химии локализация энергии в нужном месте молекулы создается структурой когерентного колебательного волнового пакета. Как видно из формулы (2), волновая функция когерентного колебательного пакета существенно зависит от фаз и амплитуд движения ядер в стационарных колебательных состояниях, входящих в волновой пакет. Эти параметры можно менять посредством изменения фазовых характеристик и спектральных амплитуд, а именно, формы возбуждающего импульса, компонент возбуждающего импульса. Для изменения этих параметров фемтосекундного импульса были созданы специальные приборы. Схема одного из них показана на рис. 6. Фемтосекундный импульс раскладывается по спектральным компонентам. Прибор позволяет изменять оптический путь и амплитуду каждой спектральной компоненты. Изменение оптического пути спектральных компонент позволяет варьировать фазы ( $\kappa$  для стационарных возбужденных колебательных состояний, входящих в когерентный колебательный волновой пакет. Варьирование амплитуд  $S_{\kappa}$  спектральных компонент достигается в этом приборе с помощью поляризаторов. Справа и слева внизу на рис. 6 показаны возможные формы исходного и преобразованного когерентных волновых пакетов. Изменение параметров возбуждающего импульса позволяет целенаправленно манипулировать структурой и интерференцией создаваемого когерентного колебательного волнового пакета.

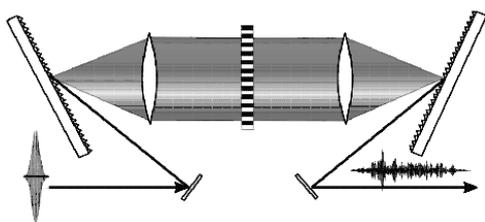


Рис. 6. Схема прибора для варьирования амплитудно-фазовых характеристик фемтосекундного импульса.

Приведем несколько примеров. В качестве первого примера рассмотрим когерентное управление выходом продуктов при многофотонной фотодиссоциации аммиака [14]. Облучение газовой смеси осуществлялось chirпированными фемтосекундными импульсами длительностью 40 *фс* на длине волны 620 *нм*. Напряженность поля возбуждающего фемтосекундного импульса описывается выражением  $E = E_0(t)\cos(\omega t + \beta t)$ , где  $\beta$  – фазовая характеристика импульса, называемая линейным chirпом. Этот параметр варьировался. После поглощения пяти фотонов наблюдался сигнал флуоресценции, который был приписан флуоресценции продукта реакции – электронно-возбужденному  $\text{NH}(c^1\Pi)$ . Реакция распада электронно-возбужденной молекулы аммиака  $(\text{NH}_3)^*$  может осуществляться по двум каналам: разрыв одной связи с образованием атома водорода и радикала  $((\text{NH}_3)^* \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H})$ ; образование молекулярного водорода и электронно-возбужденной молекулы  $\text{NH}(c^1\Pi)$   $((\text{NH}_3)^* \rightarrow \text{NH}(c^1\Pi) + \text{H}_2)$ . На рис. 7 показана зависимость выхода  $\text{NH}(c^1\Pi)$  от параметра  $\beta$ . Видно, что выход продукта  $\text{NH}(c^1\Pi)$  меняется в 12 раз.

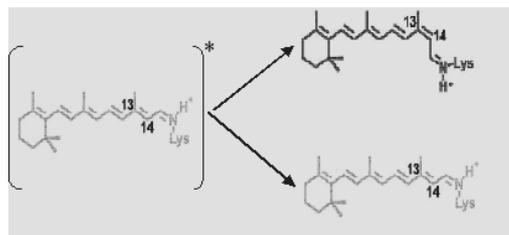


Рис. 7. Двухканальная фотореакция полностью транс-ретиная в бактериородопсине.

Ярким примером когерентного управления в биологических системах является изучение бактериородопсина [15]. В бактериородопсине так же, как и в зрительном родопсине, под действием света реакция осуществляется по двум каналам (рис. 7). Возбужденный фемтосекундным импульсом полностью транс (*all-trans*)-ретинаяль образует два продукта: 13-*цис*-ретинаяль и колебательно-возбужденный полностью транс-ретинаяль. Авторами работы было экспериментально доказано, что квантовый выход первичной реакции фотоизомеризации *all-trans*-ретинаяля в 13-*цис*- ретинаяль в бактериородопсине можно изменять от 45 до 85%, варьируя амплитуды и фазы спектральных компонент возбуждающего импульса.

Нам представляется этот результат очень важным, т. к. он открывает путь к возможности управления биологическими функциями.

### 3. Многофотонные процессы поглощения света

Фемтосекундные импульсы света из-за малой длительности обладают высокой интенсивностью (пиковая мощность) даже при малых энергиях импульса. В результате этого под действием фемтосекундного импульса эффективно осуществляются многофотонные процессы поглощения света молекулярными системами. Эффективность многофотонных процессов поглощения света используется для генерации коротких импульсов электронов «белого света», терагерцового или рентгеновского излучения. Эти импульсы применяются для развития фемтосекундной и электронной микроскопии с принципиально новыми возможностями. В данном сообщении рассмотрены только два примера: использование фемтосекундных импульсов в флуоресцентной микроскопии; образование трехмерных структур при двухфотонной абсорбционной полимеризации.

#### 3. 1. Многофотонное поглощение в флуоресцентной микроскопии

Для оптической микроскопии имеется дифракционный предел, ограничивающий пространственное разрешение половиной длины волны ( $\lambda/2$ ). Использование фемтосекундных импульсов позволяет широко использовать многофотонную флуоресцентную микроскопию. Это позволяет улучшить пространственное разрешение, избавиться от нежелательного фона и увеличить контрастность изображения. Кроме того, можно исследовать процессы с высоким пространственным и временным разрешением.

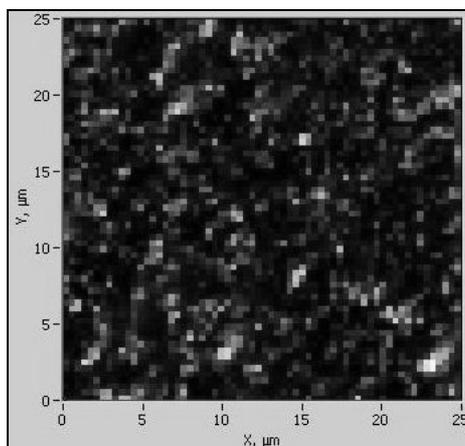


Рис. 8. Изображение люминесцирующих «горячих пятен» (обозначены белым цветом) пленки, содержащей наноструктурированную систему Ag/TiO<sub>2</sub>.

В работах [16,17] изучались наноструктурированные системы Ag/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>2</sub> методом двухфотонной фемтосекундной микроскопии. На поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub>, образующих мезопористую пленку, фотокаталитически высаживались кластеры и наночастицы золота или серебра. Было показано, что при облучении такой пленки фемтосекундными импульсами (длина волны 800 нм, длительность импульса 100 фс) имеет место двухфотонное поглощение на полосах плазмонного резонанса и наблюдается флуоресценция. Обнаруженная двухфотонная люминесценция наблюдается в виде ярких «горячих пятен». Спектральный диапазон флуоресценции составляет 450-730 нм. Фрагмент такой пленки показан на рис. 8. Методом двухфотонной флуоресцентной микроскопии изучены спектры люминесценции этих «горячих пятен», зависимость интенсивности люминесценции от поляризации и длины волны возбуждающего фемтосекундного импульса света. Показано, что яркость «горячих пятен» люминесценции превышает яркость фоновых областей люминесценции примерно в 10<sup>3</sup> раз. Столь высокая яркость «горячих точек» объясняется увеличением электромагнитного поля благодаря плазмонному резонансу, который определяется спецификой геометрии и формой наночастиц металла на поверхности мезопористой пленки. Было выяснено, что существуют конфигурации наночастиц металла, для которых имеет место максимальное увеличение электромагнитного поля из-за плазмонного резонанса. Именно такие конфигурации объясняют наличие люминесценции в виде «горячих пятен».

Для определения чувствительности были измерены спектры рамановского рассеяния родомина Б, высаженные на пленку Ag-TiO<sub>2</sub> и на высушенный коллоид частиц серебра [18]. Результаты этих измерений показаны на рис. 9. Видно, что чувствительность регистрации соединений, высаженных на пленку Ag-TiO<sub>2</sub>, увеличивается на несколько порядков.

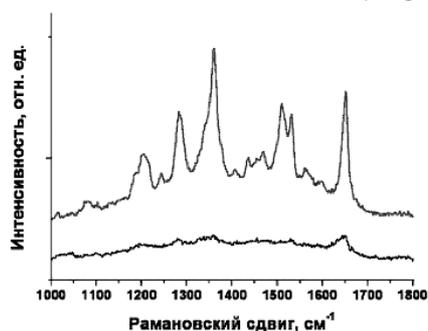


Рис. 9. Спектр рамановского рассеяния родомина Б, высаженного: сверху – на пленку, содержащую наноструктурированную систему Ag/TiO<sub>2</sub>; внизу – на высушенный коллоид частиц серебра.

В данной статье приводятся экспериментальные данные для наноструктурированной системы Ag/TiO<sub>2</sub>. Однако аналогичные эффекты, но только в другой спектральной области, наблюдались для наноструктурированной системы Au/TiO<sub>2</sub>.

Специфические особенности таких систем перспективны для применения в фотокатализе, для спектроскопии одиночных молекул и для визуализации биологических объектов.

### 3.2. Многофотонное поглощение света в оптических фемтосекундных оптических манипуляторах.

Оптическая манипуляция микро- и нанообъектами стала перспективным методом исследований, обладающим широким спектром применений в физике, химии и биологии. Основная идея метода состоит в том, что сфокусированный лазерный пучок может осуществлять оптический захват нано- и микрообъектов, т. е. являться оптической ловушкой. Если перемещать фокус лазерного пучка, то вместе с ним будет перемещаться захваченный объект или его часть. Такие манипуляторы называют одноловушечными манипуляторами (пинцетами). Появились работы по одноловушечным манипуляторам, в которых используются фемтосекундные импульсы. Оптические фемтосекундные манипуляторы позволяют инициировать многофотонные процессы и использовать их для воздействия на химические и биологические объекты. Они уже используются для микрохирургии, в биологии [19-21] и для инициирования двухфотонной полимеризации (ДП) в химии [20]. Мы остановимся более подробно на последнем примере.

Для осуществления ДП фемтосекундные импульсы света фокусируются в «точку» внутри раствора мономера с инициатором. Длина волны фемтосекундных импульсов света такова, что однофотонное поглощение раствора отсутствует. Поэтому полимеризация происходит только в результате двухфотонного поглощения в фокусе светового луча. Передвижением положения фокуса можно осуществлять двухфотонную полимеризацию в соседних областях.

Двухфотонная полимеризация является лазерным методом, позволяющим изготавливать трехмерные структуры с разрешением до 100 нм [20]. Как правило, используются мономеры, поглощающие в УФ диапазоне и прозрачные в спектральном диапазоне 700-800 нм. Поэтому только лишь поглощение одновременно двух фотонов в малой области фокусировки может инициировать процесс полимеризации. Этот метод позволяет изготовление моделированных на компьютере 3D структур путем непосредственной лазерной «записи» в объеме раствора мономера с инициатором. Благодаря пороговому характеру и нелинейной природе двухфотонной полимеризации может быть достигнуто разрешение ниже дифракционного предела путем контроля за энергией лазерного импульса и числом этих импульсов. Многофотонная полимеризация позволяет получать изделия высокого оптического качества для использования в фотонике: волноводы, ветвители, микролинзы, фотонные кристаллы и изделия различной формы.

Развитием одноловушечных манипуляторов является добавление к ним пространственного модулятора, способного динамически модулировать лазерный фронт по фазе. Результатом модуляции является сложная дифракционная структура – голограмма. Эта голограмма фокусируется, чтобы образовать большое количество оптических индивидуальных ловушек на предметном столике микроскопа. Такая техника называется голографическим манипулятором (пинцетом). Голографические манипуляторы широко используются для решения многих задач: перемещение наночастиц, ориентация и растягивание биообъектов, включая отдельные клетки; измерение потоков жидкости в микроскопических объектах; сортировка объектов по различным критериям и т.д. Основные преимущества голографического оптического манипулятора следующие: может быть создано большое число индивидуальных ло-

вушек; манипуляции каждой индивидуальной ловушки можно осуществлять одновременно и независимо. В голографических манипуляторах для образования оптических ловушек, как правило, применяются непрерывные лазеры.

В нашей лаборатории А. Залесским и др. создан оптический голографический манипулятор с использованием фемтосекундных импульсов. Применение фемтосекундных импульсов позволяет осуществлять многофотонное поглощение. Это приводит к тому, что применение такого манипулятора позволяет использовать световую энергию не на разогрев, а на разрыв химических связей. Поэтому такой модулятор может использоваться как для манипуляций, которые осуществляются с использованием непрерывного лазера, так и для осуществления локальных нелинейных физико-химических процессов без разогрева.

При помощи голографической фемтосекундной установки лазерное излучение фокусировалось в несколько фокальных пятен в растворе акриловой композиции. Одновременно было получено несколько полимерных структур. Образованные полимерные структуры поддавались оптическому захвату и перемещению. Эксперимент проводился при длине волны лазерного излучения 780 нм, длительность исходного фемтосекундного импульса составляла 100 фс, средняя мощность, приходящаяся на одну ловушку, составляла порядка 10 мВт. Результат этого эксперимента приведен на рис. 10.

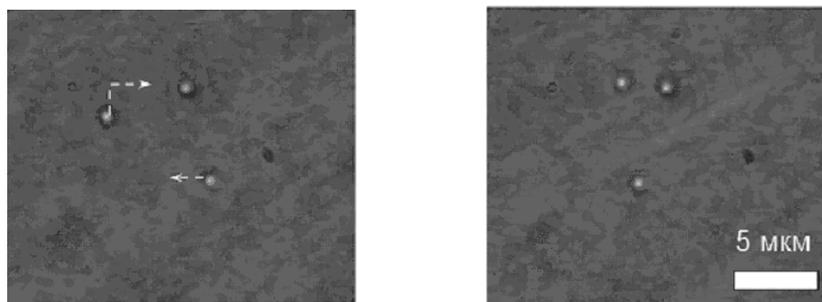


Рис. 10. Перемещение полимерных структур в пространстве.  
Слева – начальные положения полимерных структур, стрелки показывают направления перемещений. Справа – положения структур после окончания перемещений.

Рисунок представляет начальный и конечный кадры видеоролика, полученного в ходе эксперимента. На первом кадре стрелками обозначены направления перемещения захваченных «полимеризованных» шариков. На втором кадре показан конечный результат перемещения образованных полимерных структур.

Метод голографического оптического манипулирования способен создавать произвольные амплитудные распределения лазерного излучения в предметной области объектива. В описанном выше эксперименте эта возможность использовалась для создания трех оптических ловушек и далее их перемещения. Для создания какого-либо полимерного микрообъекта далее необходимо «прорисовать» его ловушками. Однако можно сфокусировать лазерное излучение в определенную форму и запустить реакцию полимеризации по объему этой формы.

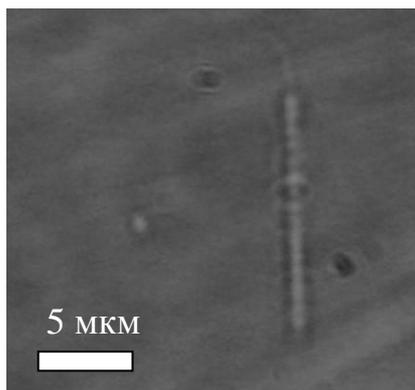


Рис. 11. Образованная полимерная структура в виде 13 микрометровой нити.

Такой подход был применен в последующем эксперименте. Лазерное излучение фокусировалось в нить длиной в 13 мкм. Результат эксперимента представлен на рис. 11. Средняя мощность лазерного излучения в предметной плоскости составляла порядка 100 мВт. Оптический фемтосекундный голографический манипулятор позволяет совместить методики создания полимерных объектов и их манипулированием. В результате можно будет осуществлять методику «создание + сборка». Разрабатываемые подходы могут в ближайшее время быть применены для реализации будущих технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Zewail A.* J.Phys. Chem., 1996, 100, 12701.
- [2] *Sundstrom V.* (Ed.) Femtochemistry and Femtodiology, (Singapore: World Scientific, 1998).
- [3] *Sarkisov O.M., Umanskii S.Yu.* Femtochemistry. Russian Chemical Reviews, (2001), 70(6), 449-469.
- [4] *Vadim V. Lozovoy, Marcos Dantus* // Annual Rep. Prog. Chem. Sect. C. 2006, 102, 227-258.
- [5] *Саркисов О.М.* // Известия Академии наук. Серия химическая, 2008, № 4, 722-739.
- [6] *Antipin S.A., Petrukhin A.N., Gostev F.E., Marevtsev V.S., Titov A.A., Barachevsky V.A., Strokach Yu.P., Sarkisov O.M.* // Chem. Phys. Letters, 2000, Vol. 331, pp. 378-386.
- [7] *Gostev F.E., Kol'tsova L.S., Petrukhin A.N., Titov A.A., Shiyonok A.I., Zaichenko N.L., Marevtsev V.S., Sarkisov O.M.* // Photochem. and Photobiology A: Chemistry, 156 (2003), 15-22.
- [8] *Tatiana D. Nekipelova, Fedor E. Gostev, Vladimir A. Kusmin, Oleg M. Sarkisov* // Photochem. Photobiol. Sci, 2006, 5, 815-8219.
- [9] *Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M.* // Chem. Phys., 298 (2004), 251-261.
- [10] *Фролов А.К., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Шиенок А.И., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Барачевский В.А., Саркисов О.М.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №1, с.10-21.
- [11] *Смитиенко О.А., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Фельдман Т.Б., Надточенко В.А., Саркисов О.М., Островский М.А.* // Докл. Академии Наук, Биохимия, биофизика, молекулярная биология. 2008, 421, №2, 277-281.
- [12] *Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V.* // Science, New Series 1991; 254 (5030): 412-415.
- [13] *Kim J.E. and Mathies R.A.* // J. Phys. Chem. A 2002; 106: 8508-8515.14. О.М.

- [14] *Саркисов, Гостев Ф.Е., Петрухин А.Н., Титов А.А.* // Квантовая электроника. 2001, 31, №6 (348), 471-564.
- [15] *Valentyn I. Prokhorenko, Andrea M. Nady, Stephen A. Wascuk, Leonid S. Brown, Robert R. Birge, R. J. Dwaune Miller,* Science, V 313, 12571261.
- [16] *Золотавин П.Н., Перменова Е.П., Саркисов О.М., Надточенко В.А* // Российские нанотехнологии, 2008, 3, №1-2, 124-129.
- [17] *Zolotavin P., Permenova E., Sarkisov O., Nadtochenko V., Azouani R., Portes P., Chhor K., Kanaev A.* // Chemical Physics Letters, 2008, 457, 342-346.
- [18] *Aiboushev A.V., Astafiev A.A., Lozovik Yu.E., Merkulova, S.P., Nadtochenko, V.A., Sarkisov O.M.* // Phys. Let. A, 2008, Vol. 372, Issue 31, 5193-5197.
- [19] *Aiboushev A.V., Astafiev, A.A., Lozovik, Yu.E., Merkulova, S.P., Nadtochenko, V.A., Sarkisov, O.M., Willander M.* // Phys Status Solidi C 6, №S1, S162-S166, (2009).
- [20] *Di Leonardo R., Leach J., Mushfique H., Cooper J.M.* // P hys. Rev. Lett. 2006, V. 96, 134502.
- [21] *Shimada T., Watanabe W.* // Optics Express , 2005, v. 13, №24, 9869.
- [22] *Залесский А.Д., Шушин Ф.И., Решетов И.В., Бучанов В.В., Саркисов О.М.* Труды МФТИ, 2009, 1, №1, 53-58.
- [23] *Саркисов О.М.* Перспективы применения голографического пинцета и скальпеля как наноинструмент биомедицинских технологий. Международный форум по нанотехнологиям, 3-5.12, Москва 2008, Сборник тезисов докладов, М. 2008, т.2.
- [24] *Linjie Li, Fourkas T.* Materialstoday, 2007, 10, 6, 30-37.