

УДК 542.85

ОБЗОР НАПРАВЛЕНИЙ ЛАЗЕРНОЙ ХИМИИ

Екатерина Сергеевна Дольская

Студентка 3 курса,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»
Московский государственный технический университет

Научный руководитель: М.А. Якимова,
ассистент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»

Аннотация: Работа посвящена обзору современных технологий, основанных на использовании лазерного излучения для управления параметрами химических реакций

Лазеры нашли применение в самых различных областях — от коррекции зрения до управления транспортными средствами, от космических полётов до термоядерного синтеза. Лазер стал одним из самых значимых изобретений XX века. Лазерная химия включает в себя: лазерную медицину, термо- и фотохимию.

Лазерная химия — раздел физической химии, изучающий химические процессы, которые возникают под действием лазерного излучения и в которых специфические свойства лазерного излучения играют решающую роль, а также хемолазерные процессы (химические лазеры). Монохроматичность лазерного излучения позволяет селективно возбуждать молекулы одного вида, при этом молекулы других видов остаются невозбужденными. Селективность возбуждения при этом процессе ограничена лишь степенью перекрывания полос в спектре поглощения вещества. Таким образом, подбирая частоту возбуждения, удастся не только осуществлять избирательную активацию молекул, но и менять глубину проникновения излучения в зону реакции.

Лазерная фотохимия. Химические превращения под действием лазера.

Анализ химических превращений, сопровождающих электронное возбуждение, приводит к двум основным законам фотохимии. Первый из них, сформулированный Т.Гротгусом и Дж.Дрейпером, состоит в том, что фотохимическую реакцию может инициировать только поглощенный свет. Второй закон, закон фотоэквивалентности Штарка - Эйнштейна, утверждает, что каждый поглощенный фотон возбуждает одну и только одну молекулу. (Появление мощных лазеров потребовало некоторой корректировки закона, поскольку второй фотон может столкнуться с молекулой, еще находящейся в возбужденном состоянии, и тогда произойдет двухфотонное возбуждение.) Экспериментальное подтверждение закона фотохимической эквивалентности дало А.Эйнштейну еще одно, уже химическое свидетельство правильности квантовой теории, которую он вместе с М.Планком и другими учеными сформулировал, исходя из рассмотрения физических свойств молекул, поглотивших квант света.

Поглощение света может вызывать различные химические превращения. Рассмотрим наиболее важные из них:

Диссоциация: Если молекула приобретает достаточно большое количество энергии, то может произойти разрыв какой-либо химической связи с образованием двух молекулярных осколков. Очень часто эти осколки являются химически активными атомами или свободными радикалами. Типичным примером такого процесса может служить разложение воды H_2O с образованием атома водорода H и гидроксильного радикала OH . Для этого нужен свет с длиной волны менее 242 нм. Фото диссоциацию вещества часто называют фотолизом.

Изомеризация: Иногда в электронно-возбужденной молекуле происходит перегруппировка атомов. Возможно, это связано с тем, что подвижность функциональных групп молекулы, находящейся в основном состоянии, ограничена, а при переходе её в возбужденное состояние ограничения снимаются.

Химические реакции: Молекулы, находящиеся в возбужденном состоянии, могут вступать в реакции, неосуществимые для молекул в основном состоянии. Частично это связано с наличием у возбужденной молекулы избыточной энергии, что может сильно увеличить скорость химической реакции. Но другая, более существенная причина повышения активности возбужденных молекул состоит во внутримолекулярной перегруппировке электронов: у возбужденной молекулы может быть другое распределение заряда, чем у молекулы, находящейся в основном состоянии, т.е. другие кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. Изменение химической активности может иметь и более сложную природу, связанную с симметрией электронных орбиталей.

Фотоионизация: При наличии достаточной энергии возбужденная молекула распадается с высвобождением электрона и образованием положительно заряженного иона, а не двух нейтральных осколков.

К фотохимическим относятся и другие процессы с участием возбужденных молекул:

Люминесценция: Переходя на более низкий энергетический уровень, возбужденная молекула может испустить квант света. Этот процесс называется люминесценцией. Существуют два вида люминесценции:

Флуоресценция: когда свет испускается очень быстро после поглощения, и фосфоресценция, которая начинается спустя какое-то время после поглощения света и затухает гораздо медленнее. Флуоресцируют многие органические красители в растворах, например флуоресцеин. Фосфоресценция наблюдается у некоторых красителей, растворенных в твердых стеклах, и у минералов, таких, как сульфид цинка, который испускает свет спустя длительное время после помещения в темноту. Возбужденные продукты образуются в результате некоторых химических реакций. Если при этом происходит испускание света, то говорят, что имеет место хемилюминесценция. Одна из наиболее эффективных хемилюминесцентных систем обнаружена у светляков. Свечение происходит в результате окисления люциферина, катализируемого люциферазой.

Перенос энергии: Энергия электронного возбуждения может передаваться от одной молекулы к другой, при этом возбужденная молекула-акцептор может участвовать в любом из описанных выше процессов. Механизмы переноса энергии весьма разнообразны: от радиационных процессов, когда энергия передается на астрономические расстояния, до столкновительных, при которых обмен происходит на расстояниях порядка размера молекул.

Применение фотохимических процессов.

Фотография и получение фотоизображений. Фотография - это способ получения видимого изображения объектов с помощью света. Техника получения фотоизображений широко применяется при ксерокопировании, изготовлении печатных плат, интегральных схем и коммутаторов на печатных схемах, а также различных деталей, например, сеток электробритв и затворов фото- и кинокамер. Во многих случаях при этом используются фоторезисты (органические материалы, чувствительные к оптическому излучению видимой и ультрафиолетовой области. Наиболее широко используются в микроэлектронике при создании искусственных спутников, запоминающих устройств и др. по методу планарной технологии для формирования заданного рельефного рисунка на поверхности полупроводника или диэлектрической основы перед ее легированием.) - материалы, свойства которых изменяются под действием света. Так, на свету может меняться растворимость материала, нанесенного на поверхность, где хотят получить изображение. В качестве светочувствительного вещества в фотографии обычно применяют галогениды серебра, равномерно распределенные в виде

микросталлов (зерен) в водном растворе защитного коллоида (обычно желатины), нанесенного на подложку. При небольших экспозициях формируется скрытое изображение, которое «проявляется» в присутствии восстановителя. При этом атомы серебра, по-видимому, катализируют процесс восстановления. Для увеличения чувствительности фотоэмульсий в широком диапазоне - от УФ- и коротковолновой области видимого спектра до его красной границы - применяют красители. Их сенсibiliзирующий эффект определяется переносом полученной энергии на галогениды серебра. В больших количествах красители используются в цветной фотографии; здесь они непосредственно участвуют в формировании изображения.

Фотополимеризация. С помощью фотохимических процессов можно инициировать термическую полимеризацию. Наиболее важные практические применения этого метода связаны с получением *In situ* тонких полимерных пленок. Процессы фотоотверждения применяют для получения изображений на различных поверхностях, для быстрого контролируемого отверждения пломбировочных материалов. Фотохимические превращения используются также для поперечного сшивания полимерных цепей; такие сшитые полимеры обычно не растворяются ни в каких растворителях. Фотохимические методы применяют для увеличения долговечности полимеров. Многие органические полимеры разлагаются под действием видимого и УФ-света, особенно в присутствии кислорода, и чтобы замедлить этот процесс, в них вводят фотостабилизаторы. В некоторых случаях (например, при производстве пластиковой посуды), напротив, применяют светочувствительные полимеры, чтобы вышедшие из употребления изделия легче разлагались на свету.

Ксерокопирование: Ксерография - электрофотография на фотопроводящем слое диэлектрика или высокоомного полупроводника, способ копирования различных документов. Такой фотографический процесс широко применяется в учрежденческих копирующих аппаратах - ксероксах. На поверхность полупроводника с высоким сопротивлением, обладающего свойством фотопроводимости, т.е. приобретающего электропроводность при освещении, равномерно наносится электростатический заряд. Затем на заряженную поверхность проецируется изображение копируемого документа. С освещенных участков поверхности заряд стекает, а оставшийся заряд образует скрытое электрическое изображение документа. Оно проявляется путем нанесения на поверхность пластины заряженного порошка пластмассы. [1]

Лазерная термохимия

В тех случаях, когда релаксационные процессы исключить не удаётся (длительное воздействие излучения, относительно большое давление газа, твёрдые тела), лазерное воздействие носит тепловой характер. Но резонансное поглощение излучения исходными или конечными продуктами хим. реакций влияет на ход хим. процессов и тогда, когда реагирующие атомы и молекулы находятся в состоянии локального теплового равновесия. Это происходит в силу обратной связи между химическими и тепловыми степенями свободы системы. Изменение в ходе реакции концентрации молекул, поглощающих лазерное излучение, приводит к изменению скорости ввода лазерной энергии, что меняет температуру реагентов, а значит, и скорость хим. реакций. Изменение интенсивности, длины волны или других параметров лазерного излучения изменяет тип обратной связи, управляет динамикой процесса и составом продуктов реакции. Пример - связывание атм. азота в реакции с парами воды (синтез аммиака и азотной кислоты) при резонансном лазерном воздействии на насыщенные водяные пары в квазинепрерывном режиме. Увеличение выхода NH_3 достигается при этом с помощью 100%-ной модуляции мощности поглощённого лазерного излучения в силу сложности динамики резонансного лазерного нагрева молекулярных газов. В гетерогенных условиях, т. е. на границе раздела твёрдое тело - жидкость, твёрдое тело - газ и др., лазерная термохимия позволяет осуществлять обычно не идущие реакции осаждения металлов из растворов сложных солей, обращать термодинамически возможную последовательность протекания электродных

процессов в растворах электролитов по отношению к электрохимическому ряду напряжений, создавать по выбору омические или выпрямляющие контакты металл - полупроводник , синтезировать совершенные полимерные плёнки (полиимидизация) и т. д. [2]

Лазерная медицина

Современную медицину невозможно представить без лазерных технологий. Особое место лазерные технологии заняли в эстетической медицине. «Медицинская работа» лазерной системы может быть абляционной (основанной, на разрушении поверхностных слоев кожи) и неабляционной (нагрев и, возможно, разрушение тканей-мишеней без повреждения поверхностных слоев кожи).

Классификация лазерных воздействий строится на основе эффектов, которые возникают в тканях-мишенях при воздействии лазерной энергии на биологические ткани. В основе процесса лежат два эффекта – селективный и гомогенный фототермолиз.

Селективный фототермолиз – физическое явление преимущественного поглощения лазерной энергии одним веществом (тканью-мишенью); поглощение по другим тканям- мишеням минимально и не оказывает воздействия на конечный медицинский эффект.

Гомогенный фототермолиз – физическое явление, при котором лазерная энергия в определенных пропорциях распределяется между двумя и более веществами (тканями-мишенями).

Плоскостные воздействия полным лучом лазера, как правило, называют классическими методиками. Для реализации абляционных методик (большое количество методик шлифовки кожи, рубцовой ткани, удаления мягкотканых образований), как правило, применяются лазерные системы, генерирующие длины волн, селективно поглощаемые по воде (Er:YAG, ErCr:YSGG, CO₂-лазеры).

Основной механизм работы – селективный фототермолиз. В эстетической медицине не применяются методики, приводящие к обширному разрушению базальной мембраны, так как в послеоперационном периоде они приводят к появлению эпителизации и, соответственно, к опасности образования рубца. Удаление дермальных невусов и другие вмешательства глубже базальной мембраны следует считать процедурой, проводимой по медицинским показаниям, и оценивать результат работы необходимо, основываясь на канонах общей медицины, а не эстетической дерматокосметологии.

Основная задача всех методик – изменение рельефа кожи, создание ровной поверхности с оптимизированными светоотражающими свойствами. Методики могут быть «маскирующими» или «фактически выравнивающими».

В настоящее время для работы по плоскости полным лазерным лучом активно используются три длины волны лазерного излучения, реализующие в тканях эффект селективного фототермолиза: 2940 нм, 2780 нм, 10600 нм.

Выделяют три вида абляционных воздействий: холодная абляция – физическое явление испарения мягких тканей на глубину проникновения лазерного луча и минимальной (5 мкм) зоной коагуляции; теплая абляция – физическое явление испарения мягких тканей и зоной коагуляции до 15 мкм; горячая абляция – физическое явление испарения мягких тканей и зоной коагуляции до 30 мкм.

Абляционные технологии – инструмент для формирования светоотражающей плоскости на любой глубине выше базальной мембраны; применяются для всех видов шлифовки кожи, удаления мягкотканых образований, шлифовки рубцовой ткани. Выраженный эффект омоложения связан с изменением рельефа поверхности кожи, созданием единой светоотражающей поверхности, сокращением площади кожи. В зависимости от длины волны и технических особенностей лазерной системы, процедуры могут проводиться в режимах «холодной», «теплой» и «горячей» абляции.

Абляционные воздействия фракционированным лучом применяются для доставки лазерной энергии глубже уровня базальной мембраны и, как правило, для вмешательств на уровне дермы. В некоторых клинических случаях возможна работа выше базальной мембраны. Общей для этих методик является формирование «колонок» повреждения в дерме и невозможность создать ровную плоскость на поверхности кожи или рубцовой ткани. Фракционная абляционная технология дриллинга (сверления) с применением Er:YAG-лазера позволяет создать «абляционные колонки» на глубину до 5 мм.

Для неабляционных фракционных воздействий применяется большое количество лазерных систем. Это самая большая и разнообразная группа лазеров. Для реализации технологий применяются Er:Glass-лазеры (лазеры на «стекле»), волоконные лазеры, диодные лазеры. Коммерческое название данной группы лазеров – «лазеры для омоложения».

Общим для группы волн, применяемых для реализации технологий, является низкая поглощаемость по воде, что обеспечивает отсутствие абляционных свойств и, следовательно, наличие высокой коагуляционной способности. Все лазерные генераторы данной группы обладают низкой мощностью, и использовать их в режиме генерации полного луча в медицинских целях нецелесообразно. Для применения в медицине необходимо использование фокусирующих устройств – сканеров или ручных манипул с дополнительными фракционирующими линзами. Глубина оптического проникновения ограничивается 1,5 мм.

Наиболее часто для «медицинской» работы в поверхностных и глубоких слоях дермы применяются длины волн в диапазоне от 511 до 1410 нм. В этом, достаточно широком диапазоне, представлено наибольшее количество лазерных систем.

Фракционные неабляционные технологии – инструмент для проведения процедур реструктуризации и модификации дермы с ярким биоревитализирующим эффектом и нормализацией меланогенеза. Методики направлены на: формирование коллагенового каркаса кожи, утолщение дермы, восстановление тонуса, тургора и плотности кожи. Как результат реструктуризации дермы проявляются и вторичные эффекты: сокращение площади кожи и выравнивание поверхности. Ограниченная глубина воздействия не позволяет достичь эффекта омоложения в средних и глубоких слоях дермы.

Литература

1. *Летохов В.С.* Селективное действие лазерного излучения на вещество. – Троицк: Издательство “Наука”, “Успехи физических наук” 1978.
2. *Карлов Н.В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б.С.* Лазерная термохимия. –1992.
3. *Гейниц Александр.* Обзор абляционных и неабляционных лазерных технологий. – 2013.