

## *Лекция 1. Колебательная когерентность*

Период колебаний атомов в молекуле  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  с (100-10 фемтосекунд; 1 фемтосекунда =  $10^{-15}$  с); чтобы создать синхронное, когерентное движение атомов в молекуле и следить за его поведением во времени, нужно воздействовать на молекулу очень быстро, за времена короче времени одного колебания атомов. Эту возможность дают современные лазеры, генерирующие короткие, длительностью 5-10 фемтосекунд (фс) импульсы возбуждающего света. Освоение таких лазеров породило новую область химии – фемтохимию.

Прорыв в короткие времена – это не просто количественный скачок; это ещё и новое качество. Время 5-10 фемтосекунд малó по отношению к периоду колебаний атомов в молекуле, так что в момент фемтосекундного импульса атомы остаются почти неподвижными, сохраняя свои положения. Например, в молекуле NaI в потенциальной яме основного состояния межатомные расстояния осциллируют между 2,5 Å (сжатое состояние) и 5 Å (растянутая связь). Фемтосекундный импульс “схватывает” ансамбли молекул с определённым межатомным расстоянием и фазой колебаний и “переносит” их мгновенно в новый потенциал возбуждённого состояния (см. рис.1).

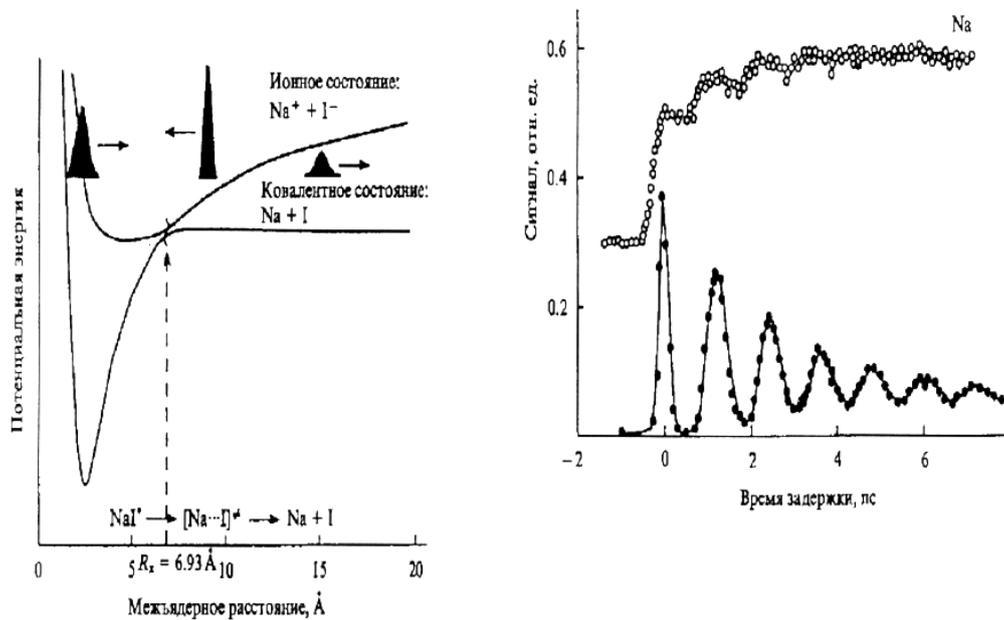


Рис. 1. Фемтосекундная динамика фотодиссоциации NaI.

Слева – потенциальные кривые ковалентного и ионного состояний; справа – экспериментальная динамика волновых пакетов, детектируемая по выходу атомов натрия (внизу – дифференциальная кривая выхода, сверху – интегральная кривая).

В этом новом потенциале атомы начинают новое, теперь уже синхронное, когерентное движение. Такой ансамбль есть когерентный волновой пакет – ансамбль молекул-осцилляторов с фиксированной фазой колебаний, заданным стартовым межатомным расстоянием и заданной энергией; поведение пакета абсолютно синхронно, согласованно – так движется полк солдат на параде.

Волновой пакет, “заброшенный” в верхний потенциал, осциллирует в нём (т.е. межатомные расстояния в каждой из молекул этого пакета синхронно и периодически изменяются от 3 до 12 Å). При межатомном расстоянии 6,93 Å верхний и нижний потенциалы сильно сближаются (их энергии в этой точке почти одинаковы). Это точка бифуркации; здесь пакет распадается: часть пакета проходит эту точку, не замечая её, и продолжает жить в верхнем потенциале. Другая часть “ныряет” на нижний потенциал и распадается на атомы Na и I. При каждом колебании волновой пакет в точке 6,93 Å частично распадается, рождая атомы Na. Поэтому выход атомов осциллирует с периодом колебаний 1,2 пикосекунды (это видно в нижней части рисунка). Атомы Na появляются только в моменты прохождения точки бифуркации; амплитуда пакета падает, так что к седьмому колебанию он почти исчезает и атомы Na больше не образуются. Волновой пакет закончил свою упорядоченную, когерентную жизнь; другой у него и не было. Ясно, что частота осцилляций в выходе атомов натрия есть частота колебаний возбуждённой молекулы NaI; по существу мы получили колебательный спектр молекулы, измеряя выход продуктов (атомов Na).

Когерентность является коллективным свойством молекулярных ансамблей, и созданная на старте когерентность сохраняется в реакциях и переносится в продукты. Это есть свидетельство коллективного, синхронного, согласованного по фазе

химического превращения ансамбля. Такая когерентность обнаруживается не только в простых реакциях (типа диссоциации NaI, I<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub> и др. молекул), но и в сложных системах.

Так, в широкой спектральной области (400-1100 нм) фотопревращение родопсина и его аналогов по обоим каналам – когерентному и некогерентному, сосуществуют. (Некогерентный канал означает статистическую термализацию возбуждённого состояния и последующее медленное (2-4 пс), статистическое образование продукта). Прямое (когерентное) образование первого интермедиата (батородопсина из родопсина и hR<sub>k</sub> из галородопсина) происходит за время ~ 200 фс, при этом когерентность сохраняется в продукте. Достоин внимания то обстоятельство, что даже в такой сложной молекулярной системе (ретинаяль + белок опсин) степень когерентности остаётся замечательно высокой, около 20%. Стоит также отметить, что в фотопревращении родопсина ключевой процесс – это цис-транс изомеризация ретиналя вокруг C<sub>11</sub>=C<sub>12</sub> связи. При замещении атомов водорода при этих атомах дейтерием изотопный эффект не наблюдается при малых временах, до 110 фс; он появляется лишь в интервале 110-170 фс, когда качания вокруг C<sub>11</sub>=C<sub>12</sub> связи становятся крупноамплитудными и сопровождаются полным поворотом. Это означает, что когерентность полного процесса (он длится ~ 200 фс) является устойчивым свойством и сохраняется при всех амплитудах вдоль координаты реакции изомеризации.

Колебательная когерентность обнаруживается также в химических превращениях такой крупной многомерной молекулярной системы как фотосинтетический бактериальный центр. Более того, когерентность найдена в антеннах фотосинтетических центров, причём степень когерентности и "длина" когерентности (т.е.

расстояние "когерентного" сбора энергии) зависит от молекулярного порядка в пространственной организации светособирающих комплексов в окрестности фотосинтезирующего центра, "собирателя" энергии.

В когерентной химии замечательна не столько сама когерентность, сколько новые и нетрадиционные способы управления химической реакционной способностью. Забросив волновой пакет на одну из потенциальных поверхностей первым импульсом, можно вторым импульсом вмешаться в его эволюцию: забросить его дальше, на новую поверхность; вернуть его назад, на исходную поверхность (рамановский процесс); можно сделать это до точки бифуркации, можно сделать позже, меняя интервал между первым, накачивающим импульсом и вторым, пробным, зондирующим импульсом. Другими словами, можно управлять динамикой волновых пакетов, их химической судьбой, изменять соотношение химических каналов их превращений, выходы продуктов реакций. Появляется новый фактор химического управления – фаза когерентного ансамбля. Воздействуя на волновой пакет в разных фазах его эволюции, можно изменять его химию.

Ещё более красивый и элегантный способ управления химической судьбой волнового пакета заложен в фазовых соотношениях пакета и пробного, управляющего импульса. Достижения современной оптики позволяют контролировать частотно-зависимую фазу лазерных импульсов. Как известно, запаздывание  $\tau(\omega)$  групповой скорости данной частотной компоненты  $\omega$  оптического спектра связано с фазой этой компоненты  $\Phi$  соотношением

$$\tau(\omega) = \partial\Phi(\omega)/\partial\omega.$$

Для импульса с данным спектром все частотные компоненты должны быть в фазе и прибывать к месту назначения одновременно, т.е.  $\tau(\omega)$  не зависит от частоты. Тогда  $\Phi(\omega)$  не имеет квадратичных (или ещё более высоких порядков) частотно-зависимых членов. Однако можно изменять  $\Phi(\omega)$  контролируемым образом (с помощью оптических решёток и призм) и вводить квадратичные частотно-зависимые члены (они называются чирпом). В таких чирпированных импульсах фазовые скорости зависят от частоты. Так, при отрицательных чирпах красный свет в импульсе запаздывает и приходит к месту назначения (например, к волновому пакету) позже, чем голубой, высокоэнергетический. При положительном чирпе красный свет опережает голубой. Ясно, что меняя чирп оптического импульса, можно играть на фазовых соотношениях волнового пакета и управляющего импульса, "заставая" пакет в разных позициях на потенциальной поверхности красным, голубым или любым другим подходящим светом. Например, меняя чирп, можно управлять фотодесорбцией CO, адсорбированного на Si.

Конечно, представленная картина является упрощённой, она лишь иллюстрирует в ясной форме основные идеи квантовой колебательной когерентности и её химические эффекты. Главная идея заключается в том, что когерентная химия приводит с собой новый фактор, управляющий химией – фазу. Изменяя фазу (путём задержки управляющего импульса по отношению к генерирующему или путём изменения чирпа), можно манипулировать химическим поведением ансамблей без всякого участия энергии или момента количества движения в таком управлении. И это есть новое, необыкновенное лицо когерентной химии.