

Федеральное агентство по образованию

---

Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет «ЛЭТИ»

---

Н. Г. Гоголева

## **Применение лазеров в науке, технике, медицине**

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
2007

УДК 520.874.7 (075)

ББК 386-53я7

Г 58

**Гоголева Н. Г.**

Г 58 Применение лазеров в науке, технике, медицине: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. 80 с.

ISBN 5-7629-0790-2

Рассмотрено использование лазерного излучения, исходя из его высокой временной и пространственной когерентности, монохроматичности излучения, плотности мощности. Особое внимание уделено физике процессов, связанных с конкретными областями практического применения лазеров в технике, медицине, научных исследованиях.

Предназначено для студентов направлений 65400 – Оптотехника, специальность 190700 – Оптико-электронные приборы и системы, и 210100 – Электроника и микроэлектроника, специальность 210103 – Квантовая и оптическая электроника.

УДК 520.874.7 (075)

ББК 386-53я7

Рецензенты: кафедра промышленной электроники Северо-Западного государственного заочного технического университета; канд. физ.-мат. наук М. С. Юрьев (ФГУП НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова»).

Утверждено  
редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия

Гоголева Надежда Генриховна  
**Применение лазеров в науке, технике, медицине**  
Учебное пособие

Редактор Н. В. Лукина

---

Подписано в печать 05.06.07. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 5,0.

Гарнитура «Times New Roman». Тираж 55 экз. Заказ .

---

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»  
197376, С.-Петербург, ул. Проф. Попова, 5

ISBN 5-7629-0790-2

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ.....</b>	<b>4</b>
1.1 Основные физические процессы, возникающие при взаимодействии лазерного излучения с веществом .....	5
1.2. Лазерная технологическая установка.....	11
1.3. Лазерная сварка .....	13
1.3.1. Лазерная сварка металлов .....	14
1.4. Лазерная резка .....	16
1.4.1. Лазерная резка металлов .....	16
1.4.2. Лазерная резка неметаллов.....	18
1.5. Лазерное пробивание отверстий .....	22
1.5.1. Аналитическое описание кинетики роста лунок .....	23
1.5.2. Влияние условий фокусировки на геометрические отверстия .....	25
1.5.3. Многоимпульсный метод обработки .....	26
1.5.4. Автоканализация лазерного излучения.....	29
1.5.5. Примеры лазерной пробивки отверстий .....	30
1.6. Лазерное термораскалывание .....	31
<b>2. ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ .....</b>	<b>33</b>
2.1. Химические реакции, селективные по возбуждаемым связям .....	35
2.2. Химические реакции, селективные по возбуждаемым лазером частицам .....	36
<b>3. ЛАЗЕРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ.....</b>	<b>39</b>
3.1. Лазерные дальномеры.....	39
3.2. Лазерный гироскоп .....	42
<b>4. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ .....</b>	<b>47</b>
4.1. Спектроскопия сверхвысокого разрешения газов .....	48
4.1.1. Спектроскопия насыщения .....	48
4.1.2. Спектроскопия двухфотонного резонанса.....	50
4.2. Спектроскопия возбужденных состояний .....	51
4.2.1. Импульсный фотолиз красителей.....	52
4.2.2. Измерение сечений поглощения с возбужденного триплетного уровня .....	54
4.2.3. Измерение сечений поглощения с возбужденного синглетного уровня .....	55
4.2.4. Измерение квантового выхода интерконверсии .....	56
4.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	57
<b>5. ЛАЗЕРНАЯ МЕДИЦИНА .....</b>	<b>58</b>
5.1. Лазерная хирургия.....	59
5.2. Лазерная диагностика .....	62
5.2.1. Методы микродиагностики: лазерный флуоресцентный анализ и резонансная фотоионизация.....	62
5.2.2. Методы макродиагностики: лазерная нефелометрия и томография .....	63
5.3. Лазерная терапия.....	67
5.3.1. Низкоинтенсивная лазерная терапия.....	67
5.3.2. Фотодинамическая терапия.....	68
Список рекомендуемой литературы .....	78
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>78</b>

Лазеры получили широкое распространение благодаря особым свойствам своего излучения, таким как высокие времененная и пространственная когерентности, монохроматичность, возможность получения высоких мощностей и малых длительностей.

Эти свойства лазерного луча и определяют области применения различных лазеров. Высокие монохроматичность и когерентность лазерного излучения делают возможным его применение в спектроскопии, инициировании химических реакций (лазерной химии), лазерном разделении изотопов, в системах измерения линейных и угловых скоростей.

Высокая плотность энергии и мощность лазерных пучков, возможность фокусировать их в пятно малого диаметра используются в лазерных системах термоядерного синтеза, в таких технологических процессах, как лазерная резка, сварка, сверление, поверхностное закалывание.

Малая расходимость лазерного излучения используется в системах связи, в локации, для измерения расстояний.

В данном пособии подробно рассмотрено применение лазеров в технологии, химии, спектроскопии, измерениях и медицине.

## 1. ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Под лазерной технологией понимается обработка материалов, связанная с тепловым действием лазерного излучения. Это прежде всего сварка, резка, закалка, скрайбирование.

В лазерной технологии применяются в основном твердотельные (Rb, Nd:YAG) и газовые ( $\text{CO}_2$ ) лазеры. В зависимости от вида обработки лазеры работают в непрерывном, импульсном и импульсно-периодическом режимах.

Лазерная технология имеет следующие *преимущества*:

1. Локальность – возможность сфокусировать луч в пятно малого диаметра – несколько микрометров.

2. Кратковременность:

а) быстродействие;

б) возможность работы в малых объемах – за короткое время не успевают прогреться близлежащие области.

3. Бесконтактность:

а) возможность работать в герметически запаянных сосудах (при ремонте);

б) возможность работать в агрессивных средах;

в) отсутствие опасности загрязнения примесями.

Но лазерной технологии присущи и следующие *недостатки*:

1. Высокая стоимость лазерного оборудования.

2. Низкий КПД лазерных установок (обычно меньше 10 %).

При взаимодействии лазерного излучения с веществом можно выделить три группы факторов, определяющих результат обработки:

1. *Теплофизические свойства вещества* – теплопроводность, теплоемкость, плотность, температура плавления, температура испарения, удельная теплота плавления и испарения, коэффициенты отражения и поглощения.

2. *Параметры лазерного излучения* – длина волны, мощность и плотность мощности, энергия в импульсе, длительность импульса, частота следования импульсов, степень поляризации.

3. *Технологические условия проведения процесса* – скорость перемещения образца, диаметр сфокусированного пучка, положение фокальной плоскости относительно поверхности, режим подачи газа в зону обработки и параметры этого газа.

Рассмотрим основные процессы, возникающие при взаимодействии лазерного излучения с веществом.

### **1.1. Основные физические процессы, возникающие при взаимодействии лазерного излучения с веществом**

При падении на поверхность раздела двух сред электромагнитная волна испытывает отражение, поглощение, рассеяние и преломление. Это можно записать как

$$E_0 = E_R + E_A + E_M + E_T,$$

где  $E_0$  – поток излучения, падающий на поверхность раздела сред,  $E_R$  – поток отраженного излучения,  $E_A$  – поток, поглощенный средой,  $E_M$  – поток рассеянного излучения,  $E_T$  – поток излучения, преломленный средой. Поделив обе части равенства на  $E_0$ , получим

$$R + A + M + T = 1,$$

где  $R = E_R/E_0$  – интегральный коэффициент отражения,  $A = E_A/E_0$  – интегральный коэффициент поглощения,  $M = E_M/E_0$  – интегральный коэффициент рассеяния,  $T = E_T/E_0$  – интегральный коэффициент преломления.

Использование лазерного излучения в технологических процессах подразумевает взаимодействие его с непрозрачными средами (для данной длины волны), следовательно можно считать, что  $R + A = 1$ .

Коэффициент отражения  $R$  зависит от материала и длины волны излучения.

Изменение плотности светового потока по глубине в первом приближении описывается законом Бугера

$$I(z) = I_0 (1-R) \exp(-\alpha z),$$

где  $I_0$  – плотность падающего излучения на поверхность,  $\alpha$  – коэффициент поглощения на единицу длины,  $z$  – координата, вдоль которой распространяется излучение.

Вводят понятие глубины проникновения излучения  $\delta$ . Глубина проникновения излучения – это расстояние, на котором интенсивность излучения уменьшается в  $e$  раз. Численно она равна обратному коэффициенту поглощения на единицу длины  $\delta = 1/\alpha$ .

Комплексной характеристикой теплофизических свойств материала является температуропроводность (измеряется в  $\text{м}^2/\text{с}$ ):

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_v \rho},$$

где  $\kappa$  – ( $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) – теплопроводность,  $c_v$  ( $\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{кг})$ ) – теплоемкость среды при постоянном объеме,  $\rho$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ) – плотность среды.

Чем выше температуропроводность, тем больше глубина проникновения теплового потока. Вводят понятие глубины прогретого слоя  $x_{\text{пр}}$ , который прогрелся за время  $t$ . На такой глубине температура падает в  $e$  раз по сравнению с поверхностью  $x_{\text{пр}} = (at)^{1/2}$ .

В общем случае скорость роста температуры материала определяется (помимо энергетических характеристик излучения и свойств вещества) соотношением глубины проникновения излучения  $\delta$ , прогретого слоя  $x_{\text{пр}}$  и радиуса зоны облучения  $r_0$ . Если эти три величины меньше размеров облучаемого образца, то образец можно рассматривать как полубезграничную среду.

Можно выделить несколько крайних случаев:

- 1)  $x_{\text{пр}} \gg \delta$  (справедливо для металлов);

- 2)  $x_{\text{пр}} \ll \delta$  (справедливо для прозрачных сред);  
 3)  $r_0 \gg (at)^{1/2}$  – можно пренебречь теплоотводом в стороны от места воздействия;  
 4)  $r_0 \ll (at)^{1/2}$  – теплоотвод в стороны является решающим.

Формулы для расчета температуры центра зоны облучения на поверхности материала при действии светового потока постоянной плотности для различных соотношений  $\delta$ ,  $x_{\text{пр}}$  и  $r_0$  приведены в табл. 1.1.

*Таблица 1.1*

*Температура центра зоны облучения при различных соотношениях*

$$\text{величин } \delta = 1/\alpha, x_{\text{пр}} = (at)^{1/2}, r_0$$

	Металлы, $x_{\text{пр}} = (at)^{1/2} ? \delta = 1/\alpha$	Прозрачные среды, $x_{\text{пр}} = (at)^{1/2} = \delta = 1/\alpha$
1. Общий случай	$T = \frac{2q\sqrt{at}}{\kappa} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} - i\Phi^* \left( \frac{r_0}{2\sqrt{at}} \right) \right\} + T_0$	$T = \frac{qt}{\rho c \delta} \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{r_0^2}{4at} \right) - \frac{r_0^2}{4at} Ei \left( -\frac{r_0^2}{4at} \right) \right\} + T_0$
2. $r_0 \ll \sqrt{at}$	$T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{q\sqrt{at}}{\kappa} + T_0$	$T = \frac{qt}{\rho c \delta} + T_0$
3. $r_0 \gg \sqrt{at}$	$T = \frac{qr_0}{\kappa} + T_0$	$T = \frac{qr_0^2}{4\kappa\delta} \ln \left( 19,4 \frac{at}{r_0^2} \right) + T_0$

Обозначения в таблице:  $T_0$  – начальная температура,  $q$  – плотность поглощенного теплового потока,  $i\Phi^*(u) = \int_0^\infty \Phi^*(x)dx$  – интеграл дополнительной функции ошибок,  $\Phi^*(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-\zeta^2) d\zeta$ ,  $Ei(-u)$  – интегральная показательная функция.

Более строгие расчеты с учетом реальной временной структуры импульса, неравномерной освещенности в пятне фокусировки показали, что приведенные в таблице формулы вполне пригодны для инженерных оценок.

Вначале остановимся на металлах, так как они имеют близкие оптические и теплофизические свойства.

**Металлы.** Для металлов при комнатной температуре и нормальном падении луча в видимой и ИК-областях коэффициент отражения достаточно высок, особенно в ИК-области, более 0,95 (см. табл. 1.2).

Таблица 1.2

*Коэффициенты отражения некоторых металлов для ряда длин волн*

Характеристика лазера		Коэффициент отражения, $R_{\text{отр}}$			
Активное вещество	Длина волны излучения, мкм	Au	Cr	Ag	Ni
Ar	0,488	0,415	0,437	0,952	0,597
Рубин	0,694	0,930	0,831	0,961	0,676
ИАГ – Nd	1,064	0,981	0,901	0,964	0,741
CO <sub>2</sub>	10,600	0,975	0,984	0,989	0,942

На первый взгляд, это создает бесперспективную ситуацию.

Однако поглощательная способность обрабатываемых материалов растет с ростом температуры. Коэффициент поглощения неокисленной металлической поверхности на длине волны лазерного излучения  $\lambda = 10,6$  мкм определяется уравнением (Хагена–Рубенса):

$$A = 112,2 / \sqrt{\sigma_0},$$

где  $\sigma_0$  (Ом·м)<sup>-1</sup> – удельная электропроводность металла для постоянного тока. Электропроводность металла уменьшается с ростом температуры, соответственно возрастает поглощательная способность.

Кроме того, часто искусственно увеличивают поглощательную способность за счет изменения свойств поверхности. Существует два основных способа такого увеличения:

- 1) искусственное увеличение шероховатости;
- 2) нанесение специальных покрытий.

На практике чаще используется нанесение специальных покрытий:

1) химических – связанных с процессом окисления. Это в основном *воронение* – получение на поверхности сталей оксидной пленки Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> черного цвета, и *анодирование* – получение на поверхности алюминиевых сплавов оксидных пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти пленки повышают поглощение энергии лазерного излучения на 20...80 %;

2) углеродистых (например, *сажи*, получаемой при сгорании органических материалов, или *коллоидных растворов графита*). Эти покрытия неравномерны по толщине и имеют слабую адгезию с поверхностью;

3) покрытий из водорастворимых красок, разработанных специально для лазерной термообработки.

Все металлы имеют близкие оптические свойства, поскольку механизм поглощения у них одинаков. При воздействии на поверхность металлов лазерное излучение проникает на незначительную глубину и поглощается практически полностью электронами в приповерхностном слое толщиной  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  м. Затем энергия свободных электронов передается кристаллической решетке – время релаксации  $\tau_p = 10^{-9} \dots 10^{-11}$  с. В дальнейшем процесс распространения теплоты в металлах можно рассматривать с позиций классической теории теплопроводности.

**Неметаллы.** С неметаллами дело обстоит сложнее: их механизмы поглощения разные и, следовательно, оптические свойства будут сильно различаться. Коэффициенты отражения и поглощения зависят от длины волны падающего излучения, эти зависимости различны для различных материалов.

1. Для кристаллических диэлектриков основной механизм поглощения излучения – колебание решетки (свободных электронов мало при нормальной температуре) На рис. 1.1 приведены зависимости коэффициентов отражения сапфира и кристаллического кварца от длины волны.

2. В полупроводниковых материалах механизм поглощения определяется соотношением между шириной запрещенной зоны  $\Delta E$  (область энергий между верхним уровнем валентной зоны и нижним уровнем зоны проводимости) и энергией кванта  $h\nu$ .

3. Поглощение света полимерами связано с возбуждением колебаний молекул. Поэтому они поглощают в ИК-области. Таким образом, механизмы поглощения излучения в неметаллах достаточно сложны и могут существенно различаться в разных спектральных диапазонах.

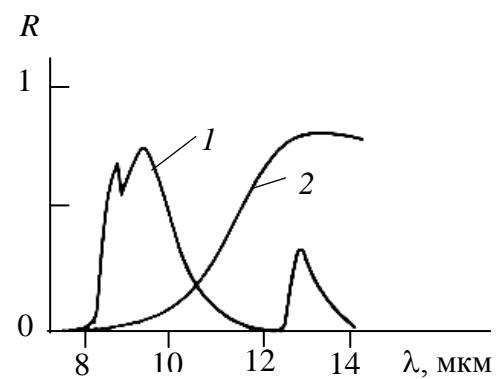


Рис. 1.1. Зависимость коэффициента отражения диэлектриков от длины волны, 1 – сапфир; 2 – кристаллический кварц

Мы рассмотрели поглощение. Далее нагрев вызывает фазовые превращения в веществе – плавление, испарение, образование плазмы. Рассмотрим эти превращения. Для простоты рассмотрим металлы, поскольку их оптические и теплофизические свойства похожи. В неметаллах качественно картина будет такой же, но конкретные цифры – другими.

**Физические процессы, возникающие в веществе при воздействии непрерывного излучения.** Когда плотность мощности достигает значений порядка  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, начинается плавление материала. По мере поступления световой энергии граница между жидкой и твердой фазами постепенно перемещается вглубь материала. Повысим плотность световой энергии до  $10^6 \dots 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. Начнется интенсивное кипение расплава и его испарение. Часть вещества перейдет в парообразное состояние, в результате чего на поверхности материала возникнет лунка, станет формироваться отверстие. При повышении световой мощности до  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> начнется ионизация светом паров вещества, что приведет к образованию высокотемпературной плазмы. Возникшая плазма преградит излучению доступ к поверхности материала, так как излучение сильно поглощается в плазме. Поэтому реализуемые в лазерных установках плотности мощности не должны быть чрезмерно высокими.

До сих пор речь шла о концентрации световой мощности в пространстве. Необходимо, однако, принимать во внимание также концентрацию мощности во времени.

**Физические процессы, возникающие в веществе при воздействии импульсного излучения.** Пусть плотность мощности достаточна для того, чтобы происходило не только плавление, но и интенсивное испарение материала, а длительность импульса составляет  $10^{-4} \dots 10^{-8}$  с. За это время зона расплава не успеет распространиться глубоко в материал и интенсивное испарение начнется до того, как будет расплавлена значительная часть вещества. Таким образом, основная часть поглощенной энергии станет расходоваться не на плавление, а на испарение. Поэтому этот режим используется для пробивания отверстий. Для сварки подходят менее интенсивные, но более длительные лазерные импульсы:  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  с.

Возникновение плазмы в импульсном режиме может как ослабить, так и усилить нагрев вещества. При достаточно длинном импульсе, как и в непрерывном режиме, нагрев вещества замедляется возникновением плазмы. Если

импульс достаточно короткий, то плазма возникает к концу импульса. Плазма сильно поглощает излучение, нагревается и отдает свое тепло материалу, усиливая нагрев.

**Уравнения теплового баланса.** Математическое описание всех этих процессов достаточно сложное. Необходимо совместное решение уравнений теплопроводности для твердого тела, расплава, паровой области, систему уравнений гидродинамики для пара и расплава и уравнения распространения излучения через среду. Полученная система нелинейных уравнений может быть решена только численно. Часто вводят некоторые упрощения процесса теплопередачи, – плотность, теплопроводность, теплоемкость считаются не зависящими от температуры. Тогда уравнения линеаризуются и для конкретных условий лазерного воздействия могут иметь аналитические решения.

На практике часто вообще бывает достаточно уравнения теплового баланса, которое в общем виде имеет вид

$$E(1 - R) = V\rho(c\Delta T + L_{\text{пл}} + \gamma L_{\text{исп}}),$$

где  $E$  – поглощенная энергия, Дж;  $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_0$ , К;  $c$  – удельная теплоемкость материала, Дж/(К·кг);  $V$  – объем расплавившегося материала,  $\text{м}^3$ ;  $\rho$  – плотность,  $1/(\text{м})^3$ ;  $T_0$  – начальная температура, К;  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления, К;  $L_{\text{пл}}$  – удельная теплота плавления, Дж/кг;  $L_{\text{исп}}$  – удельная теплота испарения, Дж/кг;  $\gamma$  – доля испаренного вещества относительно массы расплава.

## 1.2. Лазерная технологическая установка

На рис. 1.2 представлена структурная схема лазерной технологической установки. Здесь 1 – технологический лазер, 2 – лазерное излучение, 3 – оптическая система, 4 – обрабатываемая деталь, 5 – устройство для перемещения и закрепления детали, 6 – датчики параметров технологического процесса, 7 – программное устройство, 8 – датчики параметров излучения.

**Оптическая система.** Она осуществляет отклонение, перемещение, фокусировку, расщепление, модуляцию луча. Основные используемые оптические элементы – линзы, призмы, зеркала.

Если падающая мощность  $P < 1\dots3$  кВт, то используют прозрачные линзы (для видимого и ближнего ИК-диапазона – стеклянные линзы, для CO<sub>2</sub>-лазера, работающего на длине волн 10,6 мкм, – линзы из искусственных оптических кристаллов NaCl, KCl, NaF, KBr, ZnSe, CdTe, Si, Ge, GaAs.)

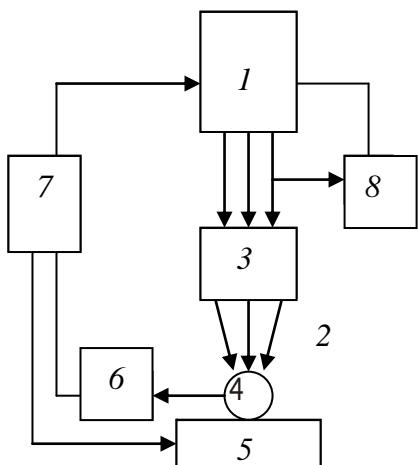


Рис. 1.2. Структурная схема лазерной технологической установки

детали. При малых плотностях падающей энергии используют линзы. При повышенных мощностях лазерного излучения используют зеркальные фокусирующие системы. Пример такой системы представлен на рис. 1.3 (1 – плоское кольцевое зеркало, 2 – фокусирующее зеркало, 3 – деталь).

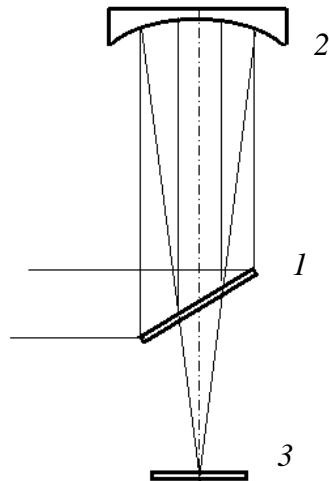


Рис. 1.3. Схема фокусировки одиночным зеркалом

Если  $P > 3$  кВт, то используют зеркальные фокусирующие системы из металлооптики, обеспечивающие больший срок службы. Для фокусировки (отражения) излучения CO<sub>2</sub>-лазера (длина волны 10,6 мкм) преимущественно используются медные зеркала.

Рассмотрим подробнее методы фокусировки и перемещения.

**Фокусировка луча.** Фокусирующая система служит для создания необходимой плотности мощности на поверхности

детали. Для этого используют зеркальные фокусирующие системы. Пример такой системы представлен на рис. 1.3 (1 – плоское кольцевое зеркало, 2 – фокусирующее зеркало, 3 – деталь).

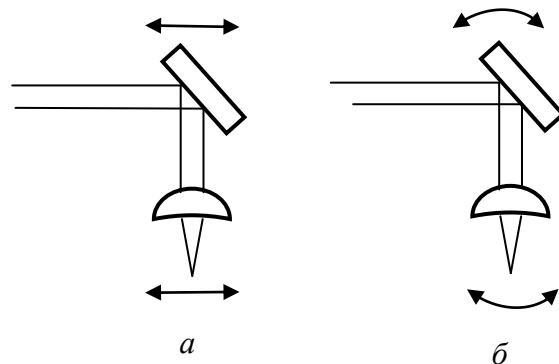


Рис. 1.4. Схема перемещения луча при неподвижной детали

**Перемещение луча.** В большинстве случаев относительное перемещение детали и лазера осуществляется за счет движения детали. Однако в случае высоких скоростей сварки и увеличенных габаритов деталей удобнее использовать систему перемещения луча. Перемещение луча осуществляется следующими методами, представленными на рис. 1.4 (а, б) (а – перемещение отклоняющего зеркала вдоль детали, б – колебания отклоняющего зеркала для небольших перемещений).

### **1.3. Лазерная сварка**

Сварка предназначена для получения неразъемных соединений. В *лазерной сварке* соединение получается за счет *расплавления*, вызванного нагревом материала излучением лазера. Основные конкуренты лазерной сварки – электронно-лучевая сварка и дуговая сварка.

Лазерная сварка имеет следующие *преимущества*:

1. В отличие от электронного луча, дуги и плазмы на лазерный луч не влияют магнитные поля свариваемых деталей и технологической оснастки.
2. В отличие от электронно-лучевой, лазерная сварка не требует вакуумных камер.
3. Лазерное излучение легко передается на значительное расстояние. С помощью зеркальных оптических систем лазерный луч можно направлять в труднодоступные места, передавать без потерь энергии, одновременно или последовательно использовать на нескольких рабочих участках. Эти особенности лазерного излучения создают возможность легкого и быстрого управления процессом лазерной сварки.

4. Бесконтактность лазерной сварки:

- ее возможно производить через прозрачные окна внутри герметически закрытых сосудов (например, для проведения восстановительного ремонта).
- при ней отсутствует опасность загрязнения свариваемого образца примесями.

Основные *недостатки* лазерной сварки – высокая стоимость и низкий КПД лазерных технологических установок.

Развитие лазерной сварки проходило в два этапа.

Вначале развивалась *точечная* сварка – на основе импульсных твердотельных лазеров (на рубине, на стекле с неодимом). Точечная сварка используется, например, при соединении микроэлектронных компонентов, приваривании проводов друг к другу.

С появлением мощных лазеров на CO<sub>2</sub> и лазеров на гранате с неодимом, дающих непрерывное или импульсно-непрерывное излучение высокой мощности, стала развиваться *шовная* сварка. Для сварки металлических изделий (автоматическая лазерная сварка кузовов автомобилей, сварка листов титана и алюминия в судостроении, сварка газопроводов) используется излучение мощностью 1...10 кВт. Для сварки деталей из обычных стекол применяются

лазеры мощностью 100 Вт, для сварки кварца – 300 Вт. Далее мы более подробно остановимся на лазерной сварке металлов.

### **1.3.1. Лазерная сварка металлов**

Все существующие методы лазерной сварки можно классифицировать по технологическим и энергетическим признакам.

**Технологические признаки.** Различают сварку с глубоким проплавлением и сварку малых толщин. Под лазерной сваркой с *глубоким проплавлением* понимают сварку материалов толщиной *более 1 мм*. Процесс может осуществляться в непрерывном и в импульсно-периодическом режимах работы лазера. Сварка с глубоким проплавлением в импульсно-периодическом режиме отличается более высокой энергетической эффективностью по сравнению с непрерывной сваркой. Однако скорость сварки в непрерывном режиме выше. Применяется только *шовная сварка*. Особенности технологии (высокая скорость процесса, прецизионность и др.) обусловливают возможность лазерной сварки с глубоким проплавлением только в автоматическом режиме.

Под сваркой *малых толщин* понимают сварку материалов толщиной *менее 1 мм*. При сварке малых толщин используются непрерывный и импульсный режимы работы лазера. Материалы с малой толщиной можно сваривать как непрерывными швами, так и отдельными точками. В отличие от сварки с глубоким проплавлением при сварке малых толщин можно использовать как автоматическую, так и ручную сварку. В последнем случае вручную перемещается деталь, что бывает технологически удобно при получении прецизионных соединений в труднодоступных местах.

**Энергетические признаки.** Режим сварки определяется плотностью мощности  $P$ ,  $\text{Вт}/\text{см}^2$ , и длительностью воздействия  $\tau$ . При импульсном режиме  $\tau$  – длительность импульса, при непрерывном – время экспозиции. Плотность мощности, используемая для процессов сварки, лежит в диапазоне  $P = 10^5 \dots 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$ . При  $P < 10^5 \text{ Вт}/\text{см}^2$   $\tau$  становится слишком большим и другие виды сварки (например, дуговая) оказываются более экономичными. При  $P > 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$  начинаются процессы испарения, которые приводят к выбросу металла, в результате чего возникают дефекты сварного шва. Сочетание плотности мощности  $P$  и времени воздействия  $\tau$  зависит от того, что мы хотим получить (точечная сварка, шовная сварка, глубокое и неглубокое проплавление) и от материала. В общем случае возможны три основные

группы сочетаний, охватывающие весь реальный диапазон режимов лазерной сварки.

*Первая группа:* плотность мощности  $10^5 \dots 10^6 \text{ Вт/см}^2$  и длительность воздействия  $\tau > 10^{-2}$  с. Используется при сварке непрерывным излучением. Варьирование сочетаний плотности потока и времени воздействия позволяет производить сварку как малых, так и больших толщин.

*Вторая группа:* плотность мощности  $10^5 \dots 10^6 \text{ Вт/см}^2$  и длительность воздействия  $\tau < 10^{-3}$  с. В данном диапазоне используются импульсно-периодические режимы сварки. Частота следования импульсов – десятки и сотни герц. На подобных режимах возможна сварка при меньших энергозатратах, чем при непрерывном излучении.

*Третья группа:* плотность мощности  $10^5 \dots 10^7 \text{ Вт/см}^2$  и длительность воздействия  $10^{-3} < \tau < 10^{-2}$  с. Подобные условия создаются отдельными импульсами с длительностью в указанном диапазоне. В подобном режиме возможно осуществлять только сварку малых толщин.

По совокупности рассмотренных признаков лазерная сварка может быть:

- непрерывной с глубоким проплавлением;
- импульсно-периодической с глубоким проплавлением;
- непрерывной лазерной сваркой малых толщин;
- импульсной лазерной сваркой малых толщин.

*Таблица 1.3*  
*Режимы лазерной сварки конструкционных материалов*

Свариваемый материал	Толщина материала, мм	Мощность лазерного излучения, Вт	Скорость сварки, м/мин
Конструкционная сталь	0,5	450	0,8
	1,0	1200	1,0
Коррозионно-стойкая сталь	0,2	450	1,5
	0,5	460	1,0
Титановый сплав	0,5	500	1,0
	0,1	1200	1,2

В табл. 1.3 приведены режимы лазерной сварки некоторых конструкционных материалов.

## 1.4. Лазерная резка

Лазерная резка может быть основана на различных процессах:

- испарение материала;
- плавление с удалением расплава из зоны реза;
- некоторые химические реакции (горение, разложение с выделением летучих соединений и др.).

Рассмотрим отдельно лазерную резку металлов и неметаллов.

### 1.4.1. Лазерная резка металлов

Лазерная резка испарением требует наибольших удельных энергетических затрат. Используется импульсно-периодический режим работы лазеров. Энергия в импульсе составляет  $10^7 \dots 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . При таких энергиях доля жидкой фазы незначительна, что обеспечивает высокое качество реза. Но этот метод требует больших энергетических затрат. Наиболее часто используется в промышленности лазерная резка в режиме плавления и горения. Для удаления расплава и продуктов горения используется струя газа – это так называемая *газолазерная резка* (ГЛР). ГЛР требует на порядок меньших энергетических затрат, чем резка испарением.

Основные закономерности лазерной резки металлов в режиме плавления качественно описываются теорией Свифта–Хука–Джика. Пренебрегая теплопроводностью (потери на теплопроводность значительно меньше потерь на нагрев и плавление), можно получить простое соотношение для баланса энергии. Считаем, что поглощенная энергия расходуется на нагрев до температуры плавления и на плавление. Запишем уравнение теплового баланса

$$E_{\text{погл}} = mc(T_{\text{пл}} - T_0) + mL_{\text{пл}},$$

где  $E_{\text{погл}} = (1 - R)E$ ,  $E$  – падающая энергия, масса  $m = \rho V$ . Объем удаляемого материала можно выразить как  $V = hbw$ , где  $h$  – глубина реза,  $b$  – ширина реза,  $w$  – длина реза. Тогда можно записать

$$hbw\rho(c(T_{\text{пл}} - T_0) + L_{\text{пл}}) = (1 - R)E.$$

Разделив обе части на время, получим

$$hb\nu_p\rho(c(T_{\text{пл}} - T_0) + L_{\text{пл}}) = (1 - R)P,$$

где  $\nu_p$  – скорость реза,  $P$  – мощность излучения. Считаем, что ширина реза равна диаметру луча. Тогда при глубине реза  $h = \text{const}$  получим, что ско-

рость резки прямо пропорциональна мощности излучения, т. е.  $v_p \approx P$ . Зависимость скорости резки от толщины пластины менее определена, поскольку допустимая скорость может также ограничиваться качеством резки. Однако в общем случае выполняется соотношение  $v_p \approx 1/h$ .

При ГЛР металлов в качестве газа часто используется кислород. Струя кислорода выполняет три функции:

- способствует предварительному окислению металла и уменьшению его отражательной способности;
- способствует переходу к горению, и теплота экзотермической реакции усиливает термическое действие лазерного излучения;
- сдувает и уносит из зоны ГЛР расплав и продукты сгорания металла, обеспечивая одновременно приток кислорода непосредственно к фронту реакции горения.

Существуют «физический» и «химический» механизмы ГЛР. Для «химического» механизма характерен существенный вклад теплоты реакции горения металла в общий тепловой баланс. Такой механизм резки реализуется, как правило, для материалов, подверженных воспламенению и горению ниже точки плавления и образующих жидкотекущие окислы. При «физическем» механизме резки материал не горит, а плавится, и газовая струя удаляет расплав из зоны реза.

Поскольку для резки металла часто используются CO<sub>2</sub>-лазеры ( $\lambda = 10,6$  мкм), рассмотрим подробно особенности процесса окисления, характерные для условий резки металлов излучением с этой длиной волны. Качественную картину нагревания металла излучением CO<sub>2</sub>-лазера можно представить следующим образом (рис. 1.5). Кривая 1 соответствует наименьшей плотности потока, кривая 4 – наибольшей,  $t_c$  – время установления стационарного распределения температуры,  $t_a$  – время активации реакции окисления.

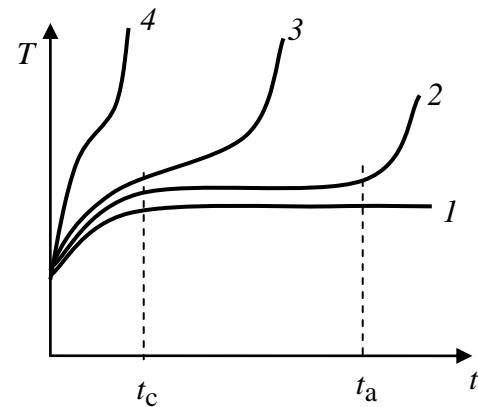


Рис. 1.5. Качественные зависимости роста температуры поверхности окисляющегося металла во времени при нагревании излучением CO<sub>2</sub>-лазера

При малых плотностях энергии (кривая 1), повышение температуры невелико, металл практически не окисляется, и через отрезок времени

$$t_c \approx \frac{10r_0^2}{a} \quad (r_0 - \text{радиус освещенной площади})$$
 его температура стабилизируется.

Для больших плотностей мощности температура нагрева увеличивается и, начиная с момента времени  $t_a$ , активизируется процесс окисления. Образуется оксидная пленка толщиной  $x$ . Оксиды большинства металлов сильно поглощают излучение с длиной волны 10,6 мкм. Таким образом, поглощательная способность металла  $A$  меняется как

$$A = A_0 + 2\alpha x,$$

где  $A_0$  — исходная поглощательная способность металла при комнатной температуре,  $\alpha$  — линейный коэффициент поглощения излучения окислом. Увеличение поглощения приводит к увеличению темпов нагревания, а рост температуры вызывает дальнейшее повышение скорости окисления и толщины оксидного слоя. Таким образом, процессы нагревания, окисления и изменения отражательной способности оказываются взаимосвязанными, и происходит лавинообразный рост температуры (кривая 2). При  $t > t_a$  температура будет стремительно нарастать ( $T(t) \approx \exp(-\varepsilon/t^n)$ , где параметр  $\varepsilon \gg t^n$ ,  $n > 0$ ). Далее произойдет либо переход к воспламенению и горению металла («химический» механизм), либо расплавление металла, и резка произойдет по схеме «физического» механизма. Очевидно, что по мере роста плотности мощности время  $t_a$  уменьшается.

Поэтому использование струи кислорода снижает требование к мощности. Без струи кислорода CO<sub>2</sub>-лазер мощностью 3 кВт разрезает лист титана толщиной 5 мм со скоростью 3,5 м/мин. С использованием струи кислорода та же скорость достигается при мощности 100...300 Вт.

#### **1.4.2. Лазерная резка неметаллов**

Все многообразие неметаллических материалов, резка которых осуществляется лазером, можно разделить на две группы: 1) материалы, которые под действием излучения разлагаются или распадаются (органические материалы, пластмассы, дерево, ткани, бумага и др.), и 2) материалы, кото-

рые под действием излучения плавятся или испаряются (многие горные породы, керамика, стекло и др.).

Химический состав газовой струи при ГЛР обычно не играет роли. Лазерную резку материалов, образующих при разложении летучие компоненты, можно, в принципе, проводить вообще без поддува газа.

**Резка неметаллов в режиме испарения.** Для многих неметаллов  $L_{\text{исп}} \approx L_{\text{пл}}$ . Увеличение температуры до точки кипения происходит очень быстро,  $L_{\text{исп}}$  мала и жидкую фазу – расплав, не успевает образоваться в значительном количестве. Поэтому резка в таких материалах осуществляется *испарением*. Поскольку  $L_{\text{исп}}$  мала, режим испарения наблюдается уже при плотностях мощности порядка  $10^4 \dots 10^5 \text{ Вт/см}^2$  и легко обеспечивается лазерами непрерывного действия.

Количество испаренного вещества  $m$  зависит от плотности мощности и при разных режимах является функцией разных теплофизических величин.

1. При плотности мощности меньше критической ( $P < P_{\text{кр}}$ ) количество испаренного вещества в большей степени определяется теплопроводностью материала, чем его скрытой теплотой испарения, т. е.  $m = f(\kappa)$ ; в этом случае чем выше теплопроводность материала, тем меньше масса испаренного вещества ( $\kappa \uparrow \Rightarrow m \downarrow$ ).

2. При плотности мощности больше критической ( $P > P_{\text{кр}}$ ) теплота выделяется настолько быстро, что уже не успевает отводиться за счет теплопроводности. Тогда основным фактором становится скрытая теплота испарения ( $m = f(L_{\text{и}})$ ).

Критическая мощность приблизительно определяется по формуле

$$P_{\text{кр}} \geq 2L_{\text{и}}\rho a^{1/2}t^{-1/2}.$$

В большинстве своем неметаллы имеют сложное химическое строение, поэтому правильнее говорить не об испарении, а о возгонке. По мере возрастания температуры последовательно испаряются отдельные составляющие. Пар удаляется с поверхности с околосзвуковой скоростью. Вместе с паром движутся сконденсированные капли вещества и другие продукты эрозии, выброшенные со дна и стенок канала. Начальная скорость расширения пара  $u_{\text{п0}}$ , как известно из газодинамики, равна местной скорости звука и определяется выражением

$$u_{\text{п}0} = \left( \gamma \frac{RT}{M} \right)^{1/2},$$

где  $\gamma$  – показатель адиабаты пара,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура пара,  $M$  – молекулярный вес вещества. Появляется импульс отдачи продуктов разрушения на материал. Давление реактивного импульса может быть оценено с помощью уравнения Бернулли  $\Delta p = 0,5\rho_{\text{п}}u_{\text{п}}^2$ , где  $u_{\text{п}}$  – скорость расширения паровой оболочки,  $\rho_{\text{п}}$  – плотность пара. Возникающие волны давления могут привести к дополнительному разрушению материала. Другой механизм возникновения импульсов давления связан с появлением термоупругих напряжений (нагретый слой расширяется и давит на соседние слои). Если термомеханические напряжения превышают предел прочности, то происходит механическое разрушение материала. Подробнее этот эффект будет рассмотрен в разделе, посвященном термораскалыванию.

В облаке пара, сконденсированных капель, твердых частиц может происходить рассеяние и поглощение излучения. Это приводит к ослаблению излучения, падающего на поверхность. Явление экранировки приводит к существованию оптимального значения плотности мощности излучения, при которой удельный вынос массы максимален.

**Резка неметаллов в режиме плавления.** Для некоторых неметаллов (стекло, пластические полимеры, ситалл) выгоднее осуществлять резку в режиме плавления. Режим плавления реализуется при меньших плотностях мощности.

Удаление жидкой фазы может осуществляться автономно (режимы выплеска и фонтанирования) или с помощью вспомогательного потока газа. Чтобы удаление произошло автономно, расплав должен закипеть и плотность энергии в импульсе  $E$  должна превышать критическое значение  $E_{\text{K}}$ :

$$E > E_{\text{K}} = c\rho T_{\text{K}} \sqrt{a\tau},$$

где  $T_{\text{K}}$  – температура кипения. Такой режим осуществляется при импульсном облучении. Автономное удаление не всегда желательно с точки зрения качества образующегося реза: расплав, вытекая из канала, застывает вблизи его входной поверхности в виде валика на поверхности материала. Поэтому для удаления расплава часто используют поток вспомогательного газа. Требуе-

мые плотности мощности при этом значительно меньше, и может использоваться режим непрерывного излучения.

**Химическая резка.** Ряд материалов (пластики, минералы) под воздействием лазерного излучения может претерпевать химические изменения с выделением газообразных продуктов. Кроме того, лазерный нагрев вещества в определенных газовых средах может приводить к развитию экзотермической реакции, служащей дополнительным тепловым источником. В этом случае энергозатраты могут снизиться вдвое по сравнению с режимом плавления. В процессе химического превращения основную роль играет колебательная энергия молекул. При лазерном нагреве увеличивается амплитуда колебаний атомов в молекуле, что приводит к разрыву связи. (Подробно эти процессы описаны в разделе «Лазерная химия»). Например, при лазерной резке мрамора происходит химическая реакция  $\text{CaCO}_3 + h\nu \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ .

Применение лазеров открывает новую возможность, связанную с возбуждением колебательных уровней, поскольку другие источники света не дают необходимой спектральной плотности излучения (подробнее это описано в разделе, посвященном лазерной химии).

Таблица 1.4

*Режимы резки конструкционных материалов непрерывным излучением лазера*

Материал	Толщина материала, мм	Мощность излучения, Вт	Скорость резки, м/мин
Коррозионно-стойкие стали	2,5	1000	3,8
	9,0	800	0,3...0,4
Нержавеющие стали	0,5	250	2,6
	1,0	100	0,94
Титановые сплавы	0,5	850	3,24
	1,0	600	1,5
	2,0	900	1,4
Алюминиевые сплавы	2,0	900	0,2
	5,0	3000	1,4
Углеродистые стали	1,0	500	2,23
	3,0	1000	2
Низкоуглеродистые стали	1,0	450	2...3
	10,0	800	1

*Таблица 1.5*

*Режимы лазерной резки неметаллических материалов*

Материал	Толщина материала, мм	Мощность излучения, Вт	Скорость резки, м/мин
Композиционные материалы ПА, ВП1	2,5	350...450	4...4,5
Асбосцемент	5,0	500	0,050
	6,3	200	0,025
Стеклотекстолит	10,0	2000	0,700
Стеклоткань	5,0	800	0,020
Керамика	6,5	850	1,000
Резина	2,0	100	1,900
Оргстекло	1,5	400	3,000
Стекло	1,5	200	0,380
Кварц	2,0	400	1,000
	3,2	500	1,200

В табл. 1.4, 1.5 представлены режимы резки конструкционных материалов непрерывным излучением лазера.

## **1.5. Лазерное пробивание отверстий**

При лазерном пробивании отверстий используются процессы:

- 1) интенсивного испарения материала под действием мощного лазерного импульса;
- 2) плавления материала с последующим выдуванием расплава.

Для сверления обычно используются мощные лазеры на неодимовом стекле, иттрий-алюминиевом гранате ИАГ, СО<sub>2</sub>-лазеры. Типичные параметры лазеров: энергия от десятых долей до десятков джоулей, длительность импульса  $10^{-4} \dots 10^{-3}$  с, плотность мощности  $10^6 \dots 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

Преимущества лазерного пробивания отверстий:

- возможность пробивки отверстия очень малых диаметров (менее 1 мм при значительном отношении глубины к диаметру);
- возможность пробивки отверстий в очень хрупких материалах – например, в керамике. Вследствие высокой хрупкости керамики сверление обычными методами выполняют на «сыром» материале – до того, как он подвергся обжигу. Естественно, при обжиге размеры изделия и положения отверстия могут немного измениться. Лазерная пробивка изделий производится уже после обжига, поэтому здесь подобные проблемы не возникают;

- возможность пробивки отверстий в очень твердых материалах (например, в алмазе);
- быстродействие;
- получение отверстий с осью наклона под углом к обрабатываемой поверхности.

### 1.5.1. Аналитическое описание кинетики роста лунок

Строгий анализ кинетики роста лунки во времени требует решения гидродинамической задачи о движении пара и вязкой жидкости вдоль стенок с учетом всех факторов их нагрева. Далее приводится упрощенный метод расчета роста лунок в непрозрачном материале при  $P > 10^7 \text{ Вт/см}^2$  (см. рис. 1.6) при условии совмещения поверхности образца с фокальной плоскостью линзы. Здесь  $\gamma$  – половина угла раствора светового конуса,

$$\operatorname{tg}(\gamma) = \frac{D - al}{2f}, \text{ где } D \text{ – диаметр излучателя, } l \text{ –}$$

расстояние от излучателя (лазера) до переднего фокуса линзы с фокусным расстоянием  $f$ ,  $r_0$  – начальный радиус лунки, равный диаметру светового пятна,  $\alpha$  – угол расхождения пучка.

В первом приближении текущий радиус  $r(t)$  и глубина лунки  $h(t)$  связаны между собой уравнением светового конуса для крайних лучей пучка с углом раствора  $2\gamma$ :

$$R(t) = r_0 + \operatorname{tg}(\gamma)h(t). \quad (1.1)$$

Вводятся основные допущения, используемые при составлении уравнения теплового баланса:

- материал со дна лунки только испаряется, а со стенок уносится в виде расплава;
- теплота испарения и теплота плавления не зависят от температуры, т. е.  $L_{\text{исп}}(T) = \text{const}$  и  $L_{\text{пл}}(T) = \text{const}$ ;
- количество теплоты, идущее на нагрев мало по сравнению с теплотой, идущей на плавление и испарение;

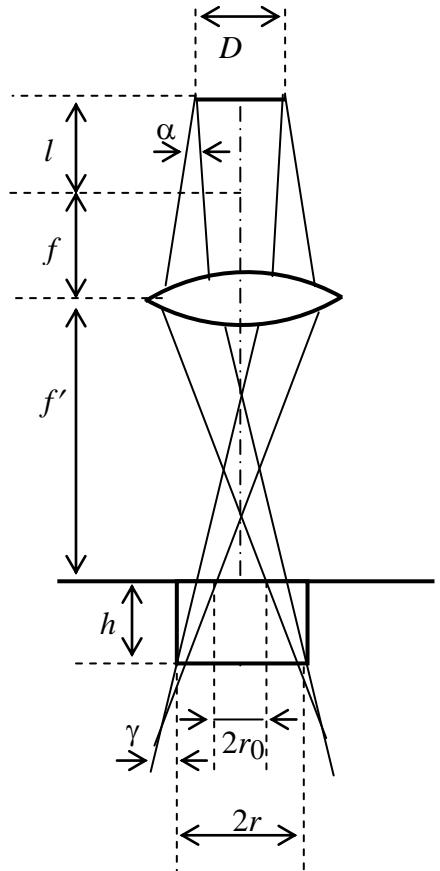


Рис. 1.6. Изменение глубины и диаметра лунки (поверхность образца совмещена с фокальной плоскостью линзы)

– пренебрегают экранировкой поверхности разрушения продуктами испарения.

Тогда можно записать уравнение теплового баланса в лунке в каждый момент времени

$$P(t)dt = L_{\text{исп}}V_1(t)\rho + L_{\text{пл}}V_2(t)\rho,$$

где  $V_1$  – объем материала, испарившийся со дна лунки,  $V_2$  – объем материала, унесенный в виде расплава со стенок. Далее удобно ввести полную теплоту плавления и испарения  $H_{\text{пл}} = L_{\text{пл}}\rho$ ,  $H_{\text{исп}} = L_{\text{исп}}\rho$ , где  $H_{\text{пл}}$  – полная теплота плавления ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ ),  $H_{\text{исп}}$  – полная теплота испарения ( $\text{Дж}/\text{м}^3$ ).

Тогда уравнение теплового баланса в лунке в каждый момент времени запишется в виде

$$P(t)dt = H_{\text{исп}}\pi r^2(t)dh + H_{\text{пл}}2\pi r(t)h(t)dr, \quad (1.2)$$

где  $P(t)$  – текущее значение поглощенной мощности излучения. Для нахождения зависимости диаметра и ширины лунки от поглощенной мощности необходимо совместно решить (1.1) и (1.2). Введем еще одно упрощение. Пусть  $P(t) = \text{const}$ .

Тогда можно показать при  $h(t) < r_0$

$$\begin{aligned} h(t) &\approx \frac{Pt}{\pi r_0^2 H_{\text{исп}}} \\ r(t) &\approx r_0 + \frac{Pt \cdot \operatorname{tg}(\gamma)}{\pi r_0^2 H_{\text{исп}}} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Видно, что в формулы не входит  $H_{\text{пл}}$ . Это связано с тем, что в нашей модели материал со дна лунки испаряется, со стенок – уносится в виде расплава, а глубина лунки еще мала.

Можно также показать, что при  $h(t) >> r_0$

$$\begin{aligned} h(t) &\approx \left[ \frac{3Pt}{\pi \operatorname{tg}^2(\gamma) (H_{\text{исп}} + 2H_{\text{пл}})} \right]^{1/3} \\ r(t) &\approx \operatorname{tg}(\gamma)h(t) \approx \left[ \frac{3Pt \cdot \operatorname{tg}(\gamma)}{\pi (H_{\text{исп}} + 2H_{\text{пл}})} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (1.4)$$

Видно, что при  $t \rightarrow \infty$   $r(t) \approx t^{1/3}$  и  $h(t) \approx t^{1/3}$  т. е. форма лунки не изменяется – происходит стабилизация. Такой режим устанавливается к концу ла-

зерного импульса длительностью 1 мс при плотности потока  $10^7 \dots 10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Эти аналитические выкладки подтверждают данные скоростной киносъемки. К моменту окончания импульса образуется лунка глубиной

$$h = 3\sqrt{\left(\frac{r_0}{\operatorname{tg}(\gamma)}\right)^3 + \frac{3W}{\pi \operatorname{tg}^2(\gamma) L_{\text{исп}}}} - \frac{r_0}{\operatorname{tg}(\gamma)} \quad (1.5a)$$

и диаметром

$$d = 2 \cdot 3\sqrt{r_0^3 + \frac{3W \operatorname{tg}(\gamma)}{\pi L_{\text{исп}}}}, \quad (1.5b)$$

где  $W = P\tau$  – энергия излучения в импульсе длительностью  $\tau$ ,  $P$  – импульсная мощность. Из формул видно, что глубина и диаметр лунки зависят от энергии излучения нелинейно. В частности, при  $d \gg 2r_0$  получаем что  $h \approx \approx W^{1/3}$  и  $d \approx W^{1/3}$ , что согласуется с экспериментальными результатами. Формулы (1.3)–(1.5) можно использовать для расчета пробивания отверстий и скрайбирования. Формулы годятся как для металла, так и для стекла, керамики, ситаллов. Удлинение лазерного импульса свыше 1 мс (или переход к квазинепрерывному облучению) с целью получения глубокой тонкой лунки оправдано только в том случае, когда материал имеет низкую теплопроводность (иначе тепло уйдет далеко в стороны от места воздействия), высокую пластичность или малый коэффициент линейного расширения (иначе раньше произойдет хрупкое разрушение) и обладает способностью дополнительно подфокусировать излучение (за счет отражения от стенок или тепловой самофокусировки).

### *1.5.2. Влияние условий фокусировки на геометрические характеристики отверстия*

Значительное влияние на геометрию отверстия и характер разрушения материала оказывают условия фокусировки излучения. На рис. 1.7 приведены профили отверстий, полученных в непрозрачных материалах при одной и той же энергии излучения, но при различных положениях фокуса относительно поверхности обрабатываемой детали.

При облучении материала сходящимся световым пучком образуется отверстие с коническим профилем. Стенки образующегося отверстия практически не поглощают световой поток.

В этом случае механизм разрушения – испарение материала (стенки лишь незначительно оплавляются). При облучении материала расходящимся световым пучком образуется отверстие с цилиндрическим профилем. В этом случае происходит интенсивное плавление стенок. Общее количество удаляемого вещества возрастает за счет жидкой фазы, но глубина отверстия уменьшается из-за расфокусировки луча.

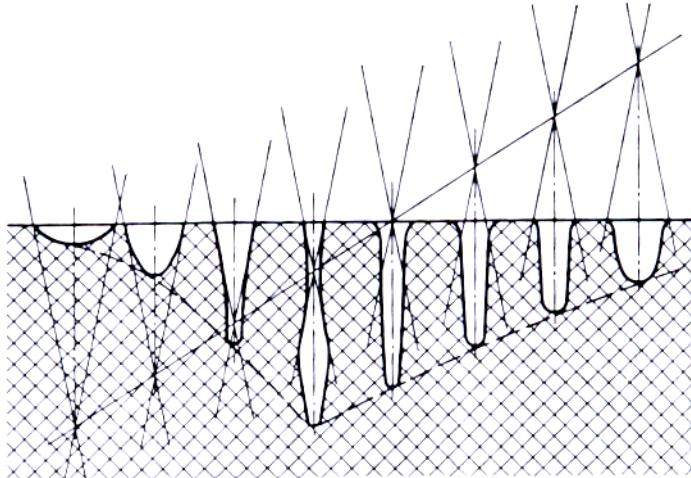


Рис. 1.7. Зависимость формы продольного сечения отверстий от положения фокуса лазерного луча относительно поверхности обрабатываемой детали

Обычно стараются получить максимальную глубину  $h_{\max}$  и минимальный диаметр  $d_{\min}$  отверстия. Если бы действовал только механизм испарения, то  $h_{\max}$  и  $d_{\min}$  достигались бы при фокусировке на поверхность. Но наличие процесса плавления приводит к тому, что условия фокусировки, обеспечивающие  $h_{\max}$  и  $d_{\min}$ , различны. Минимальный диаметр  $d_{\min}$  обеспечивается фокусировкой луча на поверхность обрабатываемого материала. Максимальная глубина  $h_{\max}$  обеспечивается фокусировкой излучения вглубь материала на некоторое оптимальное расстояние.

При использовании многоимпульсного метода обработки (МИО) реализуется возможность изменения взаимного расположения обрабатываемой детали и положения фокуса.

### **1.5.3. Многоимпульсный метод обработки**

При многоимпульсной обработке лунка растет в глубину постепенно за счет послойного испарения материала каждым импульсом. При этом окончательная глубина отверстия определяется суммарной энергией серии импуль-

сов. В то же время диаметр отверстия определяется усредненными параметрами отдельного импульса в серии; кроме того, он зависит от диаметра светового пучка в зоне обработки и формы каустики. Использование многоимпульсной обработки является основным методом повышения точности и качества.

### **Преимущества многоимпульсного метода обработки:**

1. Возможно изменение взаимного расположения обрабатываемой детали и фокусирующей системы в процессе получения одного отверстия, если импульсы в серии разделены достаточным временным интервалом. За время между импульсами производится смещение оптической системы (образца) на величину, равную толщине испаренного за предыдущий импульс слоя.

2. Малая длительность отдельного импульса позволяет получать отверстия в хрупких материалах без опасности их растрескивания, что связано с ростом динамической прочности материала при укорочении термоудара.

3. Повышение воспроизводимости результатов за счет уменьшения влияния нестабильности отдельных параметров. Например, замена одного импульса излучения с энергией  $W$  на  $n$  импульсов с энергией  $W/n$  при одной и той же нестабильности характеристик лазера приводит с увеличением  $n$  к уменьшению среднеквадратичных отклонений размеров отверстий в  $\sqrt{n}$  раз.

Таким образом, если обработка ведется серией импульсов, разделенных временным интервалом, достаточным для полного удаления паровой и жидкой фаз из отверстия, оно получается более глубоким, чем при обработке одним импульсом, энергия и длительность которого равны общей энергии и длительности всех импульсов серии.

Многоимпульсный метод обработки используется для решения двух типов задач:

1. Получение максимально глубоких отверстий без особо жестких требований к их точности. В этом случае оптимальному режиму соответствует получение в каждом импульсе максимального отношения приращения глубины к диаметру ( $\Delta h/d > 1$ ).

2. Получение прецизионных отверстий. В этом случае оптимальному режиму соответствует  $\Delta h/d < 1$ .

**Получение максимально глубоких отверстий:** в основном многоимпульсная обработка применяется при получении глубоких отверстий. Для расчета окончательных размеров отверстия в этом случае пользуются формулами (1.5а) и (1.5б). Глубина отверстия определяется суммарной энергией се-

рии импульсов, поэтому в формуле (1.5а)  $W = \sum_{i=1}^n W_i$ , где  $n$  – количество импульсов,  $W_i$  – энергия в одном импульсе. Диаметр отверстия определяется усредненной энергией по серии импульсов, поэтому в формуле (1.5б)

$W = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_i$ . Можно показать, что при  $\Delta h > d$  относительная глубина отвер-

стия определяется как  $\frac{h}{d} = \frac{1}{2\tg(\gamma)} n^{1/3}$ .

Таким образом, по сравнению с одноимпульсной обработкой применение серии импульсов позволяет увеличить относительную глубину отверстия в  $n^{1/3}$  раз. Если обработка ведется в пучках, для которых  $\tg(\gamma) = 0$  (цилиндрическая световая трубка), то глубина отверстия сильнее зависит от числа импульсов. В частности, если пренебречь ослаблением светового пучка внутри

лунки, то эта зависимость окажется линейной:  $\frac{h}{d} = \frac{nW}{2\pi r_0^3 L_{\text{исп}}}$ . Однако глубина отверстия не может расти беспрепятственно при увеличении числа импульсов, так как существует ряд факторов, ограничивающих размеры отверстий.

Так, например, если образование отверстия происходит в расходящемся световом пучке ( $\tg(\gamma) \neq 0$ ), то ограничивающим фактором становится расфокусировка светового пучка по мере формирования отверстия, вследствие чего плотность светового потока на дне уменьшается. Как только эта плотность достигнет некоторого порогового значения, дальнейший рост отверстия прекращается.

**Получение прецизионных отверстий.** Оптимальный режим МИО при высокоточной обработке материала должен обеспечивать минимальное оплавление стенок и дна отверстия в процессе его получения. Это возможно при выполнении двух условий, которые определяют область допустимых режимов обработки:

$$\tau \leq r_0^2/a; \quad \Delta h(\tau) \leq 2r_0. \quad (1.6)$$

Первое условие означает, что в течение импульса мал боковой теплоотвод, т. е. значительно уменьшено оплавление стенок за счет теплопроводности. Второе условие накладывает ограничение на действие остальных факторов, способствующих образованию жидкой фазы.

Вообще говоря, условие (1.6) применимо в основном к металлам. При обработке хрупких неметаллов длительность импульсов, рассчитанная по формулам (1.6), может оказаться столь большой, что материал может растрескаться. В этом случае на длительность импульса надо накладывать более жесткие ограничения.

#### **1.5.4. Автоканализация лазерного излучения**

В некоторых материалах в месте контакта с лазерным излучением образуется оплавленный канал с гладкими стенками, хорошо отражающими излучение. Тогда, подбирая угол входа лазерного излучения в материал и расстояние от материала до фокальной плоскости лазерного объектива, можно добиться эффекта, когда лазерный луч отражается от им же созданной цилиндрической поверхности, которая автоматически полируется лазерным лучом благодаря равномерному оплавлению. Отраженный внутрь лунки луч увеличивает ее глубину до следующего отражения, и процесс повторяется, напоминая распространение оптического излучения в световоде. Это явление называется автоканализацией лазерного излучения (рис. 1.8).

Использование автоканализации лазерного излучения позволяет сверлить сквозные каналы в очень толстых образцах материалов. По мере увеличения времени воздействия лазерного излучения глубина канала вначале быстро растет, а затем ее рост плавно снижается. Глубина канала асимптотически приближается к пределу, который зависит как от параметров лазерного излучения, так и от свойств материала.

Максимальная глубина канала, образуемого в материале в результате автоканализации при заданных параметрах лазерного излучения, вычисляется по формуле:

$$h_{\max} = \frac{2r \ln(P/P_0)}{\operatorname{tg}(\gamma) \ln(K)},$$

где  $r$  – радиус сфокусированного излучения,  $P$  – мощность лазерного излучения,  $P_0$  – мощность лазерного излучения, необходимая для нагрева до температуры испарения,  $K$  – коэффициент отражения оплавленных стенок.

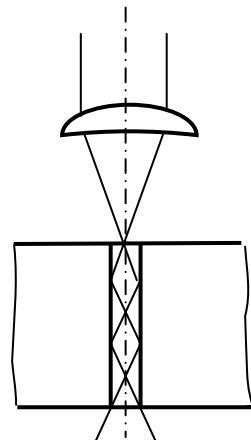


Рис. 1.8. Схема образования лазерным излучением канала в непрозрачном материале в режиме автоканализации

Использование автоканализации лазерного излучения позволяет сверлить отверстия в очень толстых образцах материалов. Практически были получены сквозные каналы в кварцевом стекле толщиной порядка 10 см.

### **1.5.5. Примеры лазерной пробивки отверстий**

1. Для получения тонкой проволоки из W, Cu, бронзы материал вытягивают через отверстия соответствующего диаметра. Такие отверстия высверливают в материалах, обладающих сверхтвёрдостью, например в алмазе. Получаются так называемые алмазные фильтры. Для механического сверления одного отверстия в алмазной фильтре требуется до 10 ч. Для лазерной пробивки достаточно нескольких мощных импульсов.

2. Сверление отверстий в часовых камнях, например в рубине. Рубин – материал твердый и в то же время хрупкий. В нем необходимо получить отверстия диаметром 0,1...0,05 мм. До появления лазеров эта операция выполнялась механическим способом с использованием сверл, изготовленных из тонкой рояльной проволоки диаметром 40...50 мкм. Для сверления одного камня требовалось 10...15 мин. Производительность работы лазерной установки – один камень в секунду. Это в тысячу раз выше производительности механического сверления.

*Таблица 1.6*

#### *Режимы обработки отверстий в конструкционных материалах*

Материал	Параметры Отверстия		Режимы обработки			
	Диаметр, мм	Глубина, мм	Энергия импульса, Дж	Плотность потока, $\text{Вт}/\text{см}^2$	Длительность импульса, мс	Число импульсов
Сплавы на основе алюминия и меди	0,02...0,1	0,1...0,5	0,2...1,5	$10^8$	0,1...0,5	1
	0,02...0,1	0,1...0,5	0,05...0,2	$10^8$	0,1	4...8
	0,2...1	1...5	30...100	$10^8$	0,1...0,5	1
	0,2...1	1...5	10	$10^8$	0,1...0,5	5...10
Стали, железоникелевые сплавы	0,02...0,1	0,1...0,2	0,1...0,5	$10^7$	0,1...1	1
	0,02...0,1	0,1...0,2	0,05...0,1	$10^7$	0,1	3...5
	0,03...0,2	0,3...0,6	0,2...1,5	$10^7$	0,1...1	1
	0,03...0,2	0,3...0,6	0,05...0,1	$10^7$	0,1	5...15
	0,1...0,6	1...2	10	$10^7$	0,1...1	1
	0,1...0,6	1...2	1	$10^7$	0,1...1	10

В табл. 1.6 приведены режимы обработки отверстий в различных конструкционных материалах – сталях, железоникелевых сплавах и сплавах на основе алюминия и меди.

## 1.6. Лазерное термораскальвание

Под лазерным термораскальванием хрупких материалов понимается процесс, заключающийся в нагреве вещества лазерным излучением и появлением в связи с этим значительных напряжений, обусловленных наличием высокого температурного градиента. При поглощении лазерного излучения материал нагревается, нагретые слои расширяются, давят на соседние, и возникают механические напряжения  $\sigma$ . Если эти напряжения превышают предел прочности  $\sigma_{\max}$ , то в материале возникают трещины, которые при перемещении луча вдоль поверхности следуют за лучом. Режим термораскальвания характерен для ряда хрупких неметаллов – керамики, ситалла, стекла. При нем используют в основном СО<sub>2</sub>-лазер с  $\lambda = 10,6$  мкм, так как перечисленные материалы непрозрачны на этой длине волн.

**Температурный интервал появления трещин.** Необходимым условием появления трещин в материале является нагрев до температуры, превышающей предел термостойкости, но не доходящей до температуры стеклования (плавления), т. е. температура должна быть в интервале  $T_{\min} < T < T_{\max}$ , где  $T_{\min}$  – предел термостойкости (температура при которой  $\sigma = \sigma_{\max}$ ). Значение  $T_{\max}$  имеет разный физический смысл для аморфных и кристаллических образцов. У аморфных материалов размягчение происходит постепенно при превышении температуры стеклования  $T_{\text{стекл}}$ , поэтому для аморфных образцов  $T_{\max} = T_{\text{стекл}}$ . К аморфным веществам относятся стекла, ситаллы с маленьким процентом кристаллической фазы (ситаллы – материалы, получаемые в результате объемной кристаллизации стекла. Объем кристаллической фазы может быть от 25 до 95 %, – кристаллики вкраплены в аморфное вещество). У материалов имеющих кристаллическую структуру жидкая фаза возникает сразу при превышении температуры плавления  $T_{\text{плавл}}$ , т. е.  $T_{\max} = T_{\text{плавл}}$ . К кристаллическим материалам, подвергающихся лазерному термораскальванию, относится керамика, ситаллы с большим процентом кристаллической фазы.

Предел термостойкости может быть рассчитан по формуле

$$T_{\min} = \frac{3\sigma_{\max}(1-\nu)}{\alpha_T E^*},$$

где  $\sigma_{\max}$  – предел прочности,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E^*$  – модуль Юнга,  $\alpha_T$  – коэффициент линейного термического расширения.

Для расчета режима термораскалывания надо знать распределение температуры по толщине образца.

**Распределение температуры по толщине образца.** Для нахождения распределения температуры по толщине необходимо решить уравнение теплопроводности. Вводим некоторые упрощения. Считаем что:

- 1)  $\rho, c, \kappa$  не зависят от температуры;
- 2) источник тепла – точечный и поверхностный.

Тогда в осесимметричном случае для тонкой пластины справедливо выражение

$$T = P(1-R)/(4\pi\kappa H)\exp(-z^2/(4at)), \quad (1.7)$$

где  $P$  – мощность излучения,  $R$  – коэффициент отражения,  $\kappa$  – теплопроводность,  $H$  – толщина образца,  $z$  – расстояние от источника. Из (1.7) видно, что на глубине  $(4at)^{1/2}$  температура материала в  $e$  раз меньше, чем на поверхности, т. е. глубина прогретого слоя  $x_{\text{пр}} = (4at)^{1/2}$ . Экспериментально установлено, что трещина возникает, когда

$$x_{\text{пр}} = H = (4at)^{1/2}. \quad (1.8)$$

**Скорость перемещения лазерного луча.** Пока материал прогревается до такой степени, чтобы обеспечить выполнение условия (1.8), лазерный луч успеет уйти на расстояние  $L = vt$ , где  $v$  – скорость перемещения луча. Подставляя сюда  $t$  из (1.8), получаем выражение для начала зарождения трещины от подвижной точки облучения поверхности стекла:

$$L = \frac{H^2 v}{4a}. \quad (1.9)$$

Понятно, что чем больше запаздывает начало трещины по отношению к лучу, тем меньше вероятность ее следования за лучом, тем меньше точность. Поэтому величина  $L$  характеризует точность. Задаваясь конкретным  $L = l$ , из (1.9) находят скорость управляемого термораскалывания

$$v = \frac{4al}{H^2}. \quad (1.10)$$

Можно показать, что мощность лазерного излучения, необходимая для обеспечения управляемого термораскалывания с заданной скоростью, приблизенно определяется как

$$P = 2,22T_{\text{стекл}} \sqrt{(\pi r_0)^3 \kappa \rho v}, \quad (1.11)$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности. Таким образом, зная размеры и характеристики подлежащего обработке материала, можно, используя (1.10) и (1.11), рассчитать режим управляемого термораскалывания.

Для увеличения  $v$  на материал воздействуют двумя лазерными лучами направленными с противоположных сторон облучаемого материала. В этом случае (1.8) примет вид

$$(4at)^{1/2} = H/2 \quad (1.12)$$

и скорость будет определяться как

$$v = 16al/H^2. \quad (1.13)$$

Таким образом, при одновременном воздействии на материал с двух сторон скорость термораскалывания увеличится в 4 раза. Кроме того, при односторонней обработке с необлучаемой стороны могут появиться неровности. При двусторонней обработке вероятность получения ровной кромки сразу повышается.

Полученные формулы справедливы для термораскалывания стекла, керамики, ситалла при условии непрозрачности материала для волн лазерного излучения конкретной длины.

## 2. ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Лазерная химия изучает химические процессы, возникающие или существенно изменяющие свой характер под действием лазерного излучения. Монохроматичность лазерного излучения позволяет добиться высокой селективности возбуждения атомов или молекул, находящихся в смеси с другими атомами и молекулами, а также высокой селективности возбуждения химических связей в молекуле. Возбужденные атомы, молекулы, химические связи легче вступают в химические реакции, чем невозбужденные.

Для того чтобы произошла химическая реакция, требуется, чтобы энергия молекулы  $E_m$  была больше энергии активации реакции  $E_a$ . Инициирова-

ние химической реакции и предполагает увеличение энергии молекулы до энергии активации. Чтобы определить способы увеличения энергии молекулы, вспомним, из чего эта энергия складывается.

Внутренняя энергия молекулы приблизительно равна сумме энергий движения электронов в молекуле, колебаний атомов и вращения молекулы как целого:  $E_{\text{внутр}} \approx E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}$ , причем  $E_{\text{вр}} \ll E_{\text{кол}} \ll E_{\text{эл}}$ .

Все эти виды движения квантованы. Имеется система электронных, колебательных и вращательных уровней. Энергетический зазор между двумя электронными уровнями составляет приблизительно  $\Delta E_{\text{эл}} \geq 1 \text{ эВ}$ , между двумя колебательными уровнями  $0,01 \text{ эВ} \leq \Delta E_{\text{кол}} \leq 1 \text{ эВ}$ , между двумя вращательными уровнями  $\Delta E_{\text{вр}} \leq 0,01 \text{ эВ}$ . Этим энергетическим зазорам соответствуют спектры:

- вращательные,  $\lambda > 100 \text{ мкм}$ ;
- колебательные,  $1 \text{ мкм} < \lambda < 100 \text{ мкм}$ ;
- электронные,  $\lambda < 1 \text{ мкм}$ .

Для того чтобы молекула вступила в реакцию, необходимо выполнение условия  $E_{\text{внутр}} \approx E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \geq E_a$ .

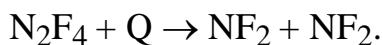
Вращательные степени молекул обычно возбуждены уже при комнатной температуре. Поэтому для увеличения энергии молекулы необходимо увеличить либо энергию электронов, либо амплитуду колебаний атомов.

Электронные спектры молекул лежат в видимом и УФ диапазонах, следовательно, для увеличения энергии электрона надо использовать источники света, излучающие в этих диапазонах, – как лазеры, так и некогерентные источники, обеспечивающие необходимую спектральную мощность в данной области, например ртутные лампы. Поэтому электронная фотохимия возникла в XVIII в. – задолго до появления лазеров.

Колебательные спектры молекул лежат в ИК-диапазоне спектра, и для возбуждений колебаний атомов надо использовать источники, излучающие в ИК-диапазоне. В настоящее время не существует нелазерных источников ИК-излучения, способных обеспечить необходимую мощность. Поэтому колебательная фотохимия получила интенсивное развитие только с появлением лазеров, излучающих в ИК-области.

## 2.1. Химические реакции, селективные по возбуждаемым связям

Вообще химические реакции – это разрушение одних связей и образование других. При нагреве происходит разрушение наиболее слабой связи. С повышением температуры увеличивается амплитуда колебаний атомов в молекуле, что приводит к разрыву наиболее слабых молекулярных связей. Образуются химически активные реагенты. Например, в молекуле тетрафторгидразина  $N_2F_4$  связь N–N слабая, а связь N–F – сильная. Поэтому при нагреве происходит реакция



Монохроматичность лазерного излучения позволяет, подобрав частоту, резонансную частоте колебаний определенной связи, возбуждать эту связь, практически не затрагивая другие. Так как характерные частоты молекулярных колебаний соответствуют диапазону инфракрасных длин волн, то подобное селективное воздействие может быть осуществлено с помощью ИК-лазеров. Например, возбуждая молекулу  $N_2F_4$  излучением CO<sub>2</sub>-лазера, работающего на длине волны 10,6 мкм, мы возбуждаем связь N–F. В этом случае происходит реакция



Возбуждая молекулу HDO лазером на HF, частота которого совпадает с частотой колебаний атомов OH, можно выделить тяжелую воду



Таким образом можно заставить протекать реакции, которые никак иначе не происходят! В табл. 2.1 представлены примеры возможных лазерохимических реакций.

Таблица 2.1

### Примеры лазерного возбуждения связей

Лазер	Длина волны генерации	Возбуждаемые связи
CO <sub>2</sub> -лазер	10,6 … 9,6 мкм	N–F, S–F, Si–H, B–H, P–H
CO лазер	5,0 … 6,5 мкм	C–O
HF лазер	2,6…3,3 мкм	O–H, N–H

Лазерное излучение, казалось бы, является идеальным средством для проведения селективных химических реакций, и его использование может осуществить вековую мечту химиков – управление химической реакцией. Однако здесь имеется ряд трудностей:

1. Концентрации энергии на одной связи при ее возбуждении мощным лазерным излучением препятствует быстрый процесс внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения. Энергия, первоначально сосредоточенная на одной связи, оказывается равномерно распределенной среди всех других связей в молекуле за время  $10^{-9} \dots 10^{-12}$  с. Поэтому для проведения реакций, селективных по связям, необходимо подобрать такие скорости возбуждения и скорости реакций, которые были бы больше скорости внутримолекулярного перераспределения энергии возбуждения связи.

2. Молекула может столкнуться с другой частицей до того, как ее энергия превысит энергию активации. Тогда избыточная энергия выделится в виде тепла и связь не разорвется. Поэтому колебательная фотохимия – это фотохимия разреженных газов.

3. Интервал между разрешенными колебательными уровнями в молекуле убывает с ростом энергии. Поэтому высоко лежащие колебательные уровни не могут быть возбуждены просто многофотонным поглощением от одного лазера.

Тем не менее, в ряде случаев эти трудности преодолены и удалось осуществить реакции, селективные по возбуждаемым связям. Ранее рассмотрены два примера подобных реакций для  $N_2F_4$  и  $HDO$ .

## **2.2. Химические реакции, селективные по возбуждаемым лазером частичкам**

Часто бывает необходимо отделить друг от друга частицы, химические свойства которых практически не отличаются друг от друга. В основном такая ситуация характерна для изотопов. Оптические спектры изотопов имеют одинаковую структуру, но спектральные линии сдвинуты друг относительно друга.

**Лазерное разделение изотопов атомов.** Схема разделения изотопов в общем случае двухступенчатая. Пусть у нас есть два изотопа одного и того же элемента I и J.

I ступень – возбуждение монохроматическим излучением  $h\nu_1$  смеси изотопов I и J (рис. 2.1).

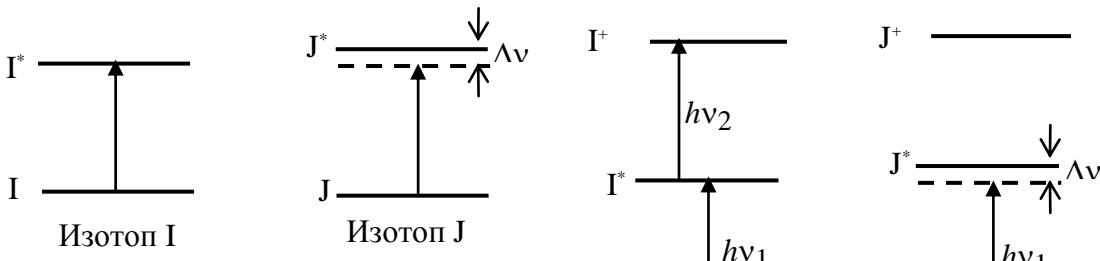


Рис. 2.1. Возбуждение изотопов I и J квантами света

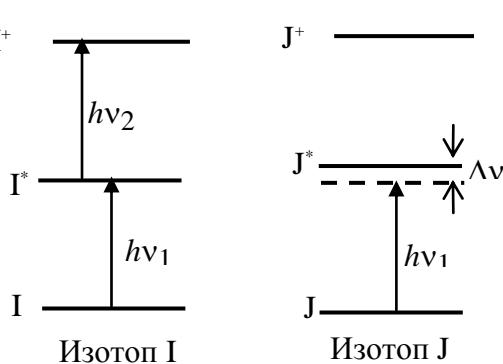


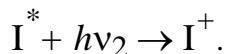
Рис. 2.2. Разделение изотопов методом фотоионизации

При поглощении кванта света изотоп I переходит на возбужденный уровень  $I^*$ , т. е. происходит реакция:



Между уровнями энергии изотопов I и J имеется изотопический сдвиг  $\Delta\nu$ , поэтому кванта света  $h\nu_1$  недостаточно для перевода изотопа J на возбужденный уровень  $J^*$ .

II ступень – проведение физического или химического процесса, в котором участвует только возбужденный изотоп. Если разделяются изотопы атомов, то наиболее распространенный способ отделения возбужденных изотопов от невозбужденных – фотоионизация (рис. 2.2). Смесь облучается ионизирующими излучениями  $h\nu_2$  (источник этого излучения необязательно лазер – это может быть лампа). Квант  $h\nu_2$  может ионизовать  $I^*$ , но не может ионизовать J, который находится в основном состоянии (для этого должно выполняться условие  $h\nu_1 + h\nu_2 > E_i$ ,  $h\nu_2 < E_i$ , где  $E_i$  – энергия ионизации). Таким образом, происходит реакция:



Для отделения возбужденных изотопов от невозбужденных можно использовать также химическую реакцию, в которой участвует только возбужденный изотоп. Разделение изотопов молекул также обычно происходит в две стадии, но физические и химические процессы, позволяющие разделить возбужденные и невозбужденные изотопы, более разнообразны. Вводят от-

носительный фактор обогащения изотопов  $K(I/J) = \frac{[I]/[J]}{[I]_0/[J]_0}$ . Здесь  $[I]/[J]$  –

отношение атомов или молекул разного изотопического состава,  $[I]_0/[J]_0$  – начальное значение этого соотношения.

Основные требования для лазерного разделения изотопов:

1. Изотопические атомы или молекулы должны иметь спектр поглощения с хорошо разрешимым изотопическим сдвигом.

2. Лазерный источник должен быть достаточно монохроматическим и перестраиваемым, чтобы он мог селективно возбуждать отдельные изотопические компоненты

3. Должен существовать физический или химический процесс, с помощью которого можно быстро разделить возбужденные и невозбужденные атомы или молекулы, прежде чем возбуждение спадет.

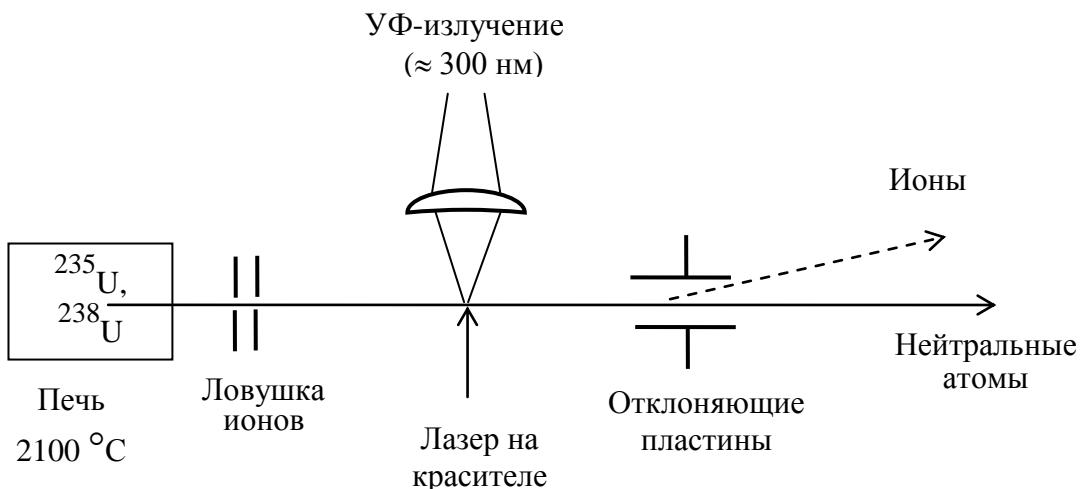


Рис. 2.3. Схема эксперимента по разделению изотопов урана с помощью метода двухступенчатой фотоионизации.

Рассмотрим пример разделения изотопов урана методом фотоионизации.

На рис. 2.3 показана схема разделения изотопов урана. Изотопы  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  имеют переход вблизи длины волны 591,5 нм. Для их возбуждения используется лазер на красителе. Ширина линии излучения 50 МГц, что много меньше величины изотопического сдвига между  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , который составляет 8 ГГц.

I ступень:  $^{235}\text{U} + h\nu_1 \rightarrow ^{235}\text{U}^*$  (или  $^{238}\text{U} + h\nu_2 \rightarrow ^{238}\text{U}^*$ ) ( $\nu_2 - \nu_1 = 8$  ГГц);

II ступень:  $^{235}\text{U}^* + h\nu_{\text{УФ}} \rightarrow ^{235}\text{U}^+$  (или  $^{238}\text{U}^* + h\nu_{\text{УФ}} \rightarrow ^{238}\text{U}^+$ ).

Для фотоионизации из возбужденного состояния можно использовать ртутную лампу. Чтобы избежать ионизации из основного состояния невоз-

бужденного изотопа, используется фильтр  $\lambda > 210$  нм. Далее ионы отклоняются с помощью отклоняющих пластин, и таким образом осуществляется разделение. Относительный фактор обогащения данного метода  $K > 100$ .

Этот метод подходит практически для всех элементов и является простым и экономичным.

### 3. ЛАЗЕРНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

#### 3.1. Лазерные дальномеры

Оптический метод измерения расстояния был предложен и реализован в 1936 г. (задолго до появления радиолокаторов и лазеров) академиком А. А. Лебедевым, однако до появления лазеров измерения на открытом воздухе были возможны лишь на небольшой дальности. С помощью лазеров удалось значительно расширить диапазон работы светодальномеров. Лазерные дальномеры используются в бортовых системах управления летательными аппаратами, в метеорологии и геодезии и т. д. Системы лазерной локации обладают преимуществами по сравнению с радиолокаторами: лучшим разрешением, большей точностью определения координат. Лазерные схемы имеют функциональную схему, аналогичную схеме радиолокатора. Отличие состоит в основном в электронных схемах приема и обработки оптического сигнала и характеристиках излучателя и антенн.

Существует два основных метода измерения расстояний до подвижных и неподвижных объектов – импульсный и фазовый.

**Импульсные дальномеры.** Импульсные дальномеры измеряют промежуток времени, необходимый для прохождения импульса излучения до объекта и обратно. Поскольку передатчик и приемник обычно совмещены, то расстояние между дальномером и объектом может быть найдено из простого соотношения  $L = \frac{vt_L}{2}$ , где  $L$  – измеряемое расстояние,  $v$  – скорость распространения света в среде,  $t_L$  – время прохождения света от дальномера и обратно.

Используя теорию погрешностей, определим ошибку измерения дальности:

$$\begin{aligned}\ln L &= \ln v + \ln t_L - \ln 2; \\ \frac{\Delta L}{L} &= \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta t_L}{t_L} \Rightarrow \Delta L = \frac{L \Delta v}{v} + \frac{L \Delta t_L}{t_L}; \\ L &= \frac{vt_L}{2} \Rightarrow \Delta L = \frac{L \Delta v}{v} + \frac{v \Delta t_L}{2}.\end{aligned}$$

Таким образом, ошибка измерения дальности зависит от двух параметров: от степени точности определения скорости излучения и от инструментальной точности дальномера. Поскольку обычно  $\frac{\Delta v}{v} \ll \frac{\Delta t_L}{t_L}$ , то получаем

$$\Delta L \approx \frac{v \Delta t_L}{2}.$$

На рис. 3.1 изображена функциональная схема импульсного лазерного дальномера. Излучение лазера с помощью оптической системы направляется в сторону объекта, до которого необходимо измерить расстояние. Часть излучения с помощью полупрозрачного зеркала отводится на приемник излучения – опорный ФЭУ (фотоэлектронный умножитель) и направляется на блок измерения запаздывания для формирования опорного сигнала. Отраженное объектом излучение принимается оптической системой и направляется на сигнальный ФЭУ, сигнал с которого, пройдя усилитель, также попадает на блок измерения времени запаздывания. В этом блоке определяется время между опорным и отраженными сигналами.

Ошибки отсчета определяются способом отсчета расстояния, масштабом, крутизной зондирующего и отраженного объектом импульса. В импульсном методе источником излучения обычно являются твердотельные лазеры на Rb, YAG, молекулярные лазеры на CO<sub>2</sub>, газоразрядные на He–Ne и полупроводниковые лазеры на GaAs.

Излучение этих лазеров попадает в полосу прозрачности атмосферы (см. далее). Медленно меняющиеся расстояния измеряют с помощью одиночных импульсов, при быстроменяющихся расстояниях применяется импульсно-периодический режим работы. Твердотельные лазеры допускают частоту следования 50...100 Гц, полупроводниковые – 10<sup>4</sup>...10<sup>5</sup> Гц. При энергии излучения в импульсе 0,3 Дж достигается дальность действия 20 км.

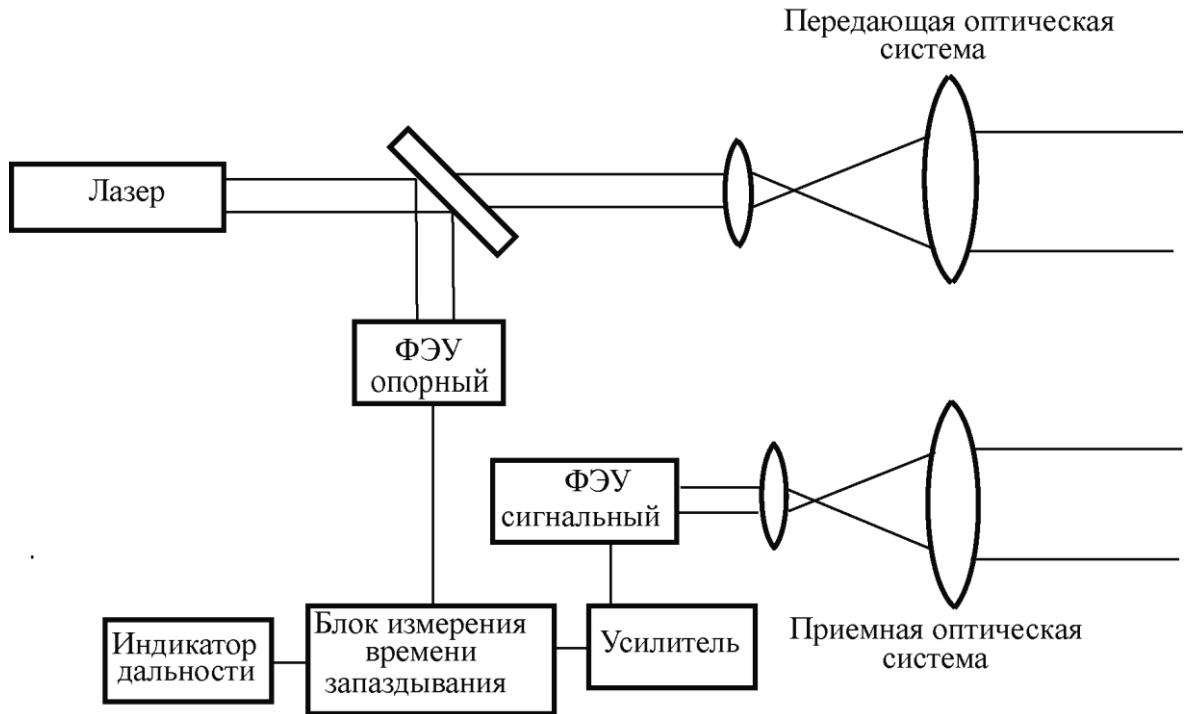


Рис. 3.1. Функциональная схема импульсного дальномера

При длительности импульсов 20...100 нс можно достичь ошибки менее 1 м. Лазерная импульсная дальномерия применяется для измерения высоты облаков, самолетов, для точного определения орбиты искусственных спутников Земли и т. д.

**Фазовые дальномеры.** Фазовый метод основан на регистрации запаздывания фазы модулированного сигнала при двойном прохождении измеряемого расстояния. В фазовом методе используется непрерывное излучение, модулирующееся с высокой частотой  $f$ . Излучение лазера проходит через модулятор и направляется на объект. Часть излучения с помощью полупрозрачного зеркала отводится на ФЭУ и преобразуется в электрический сигнал  $E_1(t) = E_1 \sin(\omega t)$ , где  $\omega = 2\pi f$ . Отразившись от объекта, излучение попадает на приемную систему и с помощью ФЭУ преобразуется в электрический сигнал  $E_2(t) = E_2 \sin(\omega t - \varphi)$ . Напряжения  $E_1(t)$  и  $E_2(t)$  поступают на вход фазометра, который измеряет значение  $\varphi$ . Набег фаз при распространении света от дальномера до объекта и обратно составляет

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} nL ,$$

где  $n$  – показатель преломления. Учитывая, что  $\lambda = \frac{c}{nf} = \frac{v}{f}$  ( $c$  и  $v$  – скорости света в вакууме и в среде соответственно), получим  $\varphi = \frac{4\pi}{v} fL$ .

Отсюда находим расстояние до объекта

$$L = \frac{v}{4\pi f} \varphi.$$

В большинстве случаев можно пренебречь погрешностью измерения скорости света в среде и погрешностью частоты модуляции. Тогда погрешность измерения вычисляется приблизительно как

$$\Delta L = \frac{v}{4\pi f} \Delta \varphi.$$

Таким образом, погрешность измерений падает с ростом частоты модуляции. Но однозначный результат получается лишь при измерении расстояний, дающих сдвиг фазы  $\Delta\varphi < 2\pi$ . Для однозначного определения больших расстояний измерения производятся последовательно на нескольких различных частотах модуляции.

В фазовых дальномерах используются обычно непрерывные газовые лазеры (He–Ne, He–Cd, CO<sub>2</sub>) или полупроводниковые лазеры.

Расстояния в диапазоне от 1 см до нескольких сотен метров с точностью до 1 мм измеряют обычно с помощью фазовых дальномеров. Область применения таких дальномеров – строительство, лесное хозяйство, геодезические работы. Указанные применения не требуют высокой скорости измерений.

### 3.2. Лазерный гироскоп

**Эффект Саньяка.** В основе лазерного гироскопа лежит эффект Саньяка. В 1913 г. французский физик М. Саньяк открыл эффект, позволяющий оптическими методами измерять скорость вращения. Схема опыта Саньяка приведена на рис. 3.2.

Сколлинированный и поляризованный пучок света заводился в интерферометр, в котором разделялся на два пучка, обходивших интерферометр во встречных направлениях. После обхода пучки совмещались и на фотопластинке ФП регистрировалась интерференционная картина. Эксперименты показали, что при вращении установки интерференционная картина сдвигалась, причем сдвиг оказался пропорциональным скорости вращения. Сдвиг

интерференционной картины говорит о том, что при вращении оптическая длина пути или время обхода интерферометра становятся различными для встречных пучков.

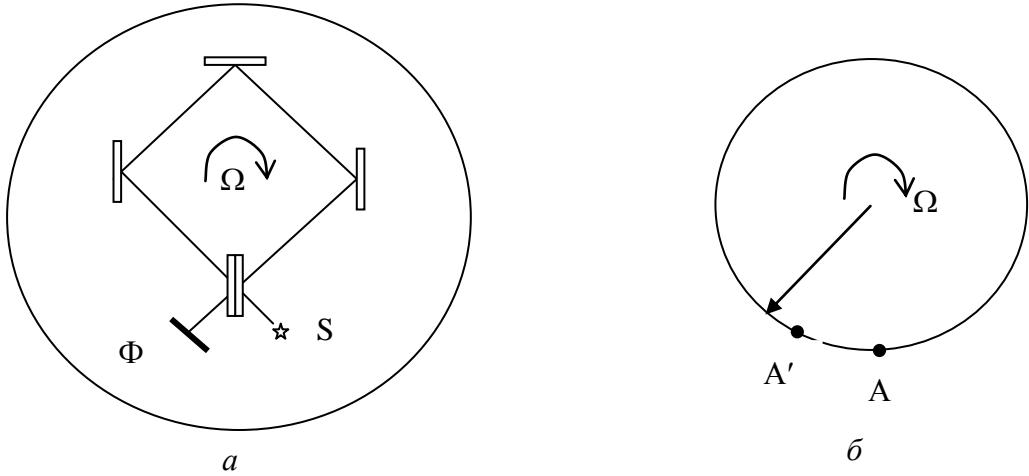


Рис. 3.2. Опыт Саньяка: *a* – схема опыта, *б* – движение точки А по эффективной окружности

Рассмотрим распространение (рис. 3.2) двух световых пучков по окружности с радиусом  $R$ .

В неподвижном интерферометре время обхода контура одинаково для обоих пучков и равно

$$t_0 = 2\pi R / c, \quad (3.1)$$

где  $c$  – скорость света. При вращении за время обхода контура точка А переместится в точку  $A'$ , из-за чего условия распространения для встречных пучков становятся неодинаковыми.

Путь, который надо пройти пучку, распространяющемуся в направлении вращения

$$L_+ = 2\pi R + \Omega R t_0, \quad (3.2)$$

где  $\Omega$  – угловая скорость вращения платформы.

Путь, который надо пройти пучку, распространяющемуся в противоположном направлении, –

$$L_- = 2\pi R - \Omega R t_0. \quad (3.3)$$

Подставив значение из (3.1)  $t_0$  в (3.2) и (3.3), получим

$$L_{\pm} = 2\pi R \pm 2\pi \Omega R^2 / c. \quad (3.4)$$

Разность оптических длин путей распространения света в противоположных направлениях

$$\Delta L = 4\pi\Omega R^2 / c. \quad (3.5)$$

Скорость распространения пучков, в соответствии с постулатом Эйнштейна, равна  $c$  для любой инерциальной системы независимо от скорости ее движения, поэтому

$$t_{\pm} = L_{\pm} / c = t_0 \pm \frac{2\pi R^2}{c^2} \Omega. \quad (3.6)$$

Тогда разность времен обхода для встречных пучков

$$\Delta t = \frac{4\pi R^2}{c^2} \Omega. \quad (3.7)$$

Разделив это запаздывание на период световых колебаний  $\lambda/c$ , найдем число полос  $\Delta N$ , на которое происходит сдвиг интерференционной картины

$$\Delta N = \frac{4\pi R^2}{c\lambda} \Omega. \quad (3.8)$$

Учитывая, что площадь  $S = \pi R^2$ , запишем

$$\Delta N = \frac{4S}{c\lambda} \Omega. \quad (3.9)$$

В опыте Саньяка  $\Omega = 2\pi \cdot 2,35 \text{ с}^{-1}$ ,  $S = 866 \text{ см}^2$ ,  $\lambda = 0,43 \text{ мкм}$ . При таких условиях сдвиг  $\Delta N = 0,04$  полосы. Видно, что чувствительность метода очень невелика и пропорциональна площади контура. Используя это свойство, А. Майкельсон и Х. Гейл провели удивительный эксперимент, в котором роль вращающейся платформы играла Земля. Из-за малой угловой скорости в этом случае требуется большая площадь контура  $S$ . Майкельсон проложил около двух километров труб, охватывающих площадь  $0,208 \text{ км}^2$ , из которых был выкачен воздух для получения устойчивой интерференционной картины. При этом скорость вращения Земли, которая измерялась в данном опыте, дала смещение, равное 0,23 полосы.

Для практического использования эффекта Саньяка при измерении скоростей вращения необходимо увеличение чувствительности. Одним из путей повышения чувствительности является переход от фазовых измерений к частотным. Поэтому сразу после создания первых лазеров появилась идея

измерения угловых перемещений с помощью кольцевых лазеров, т. е. идея создания лазерного гироскопа.

**Кольцевой лазер.** Он отличается от линейного тем, что в его резонаторе происходит генерация двух волн, распространяющихся по замкнутому контуру, образованному тремя или более зеркалами, в противоположных направлениях (рис. 3.3). При этом генерируемые встречные волны в первом приближении независимы друг от друга и в общем случае в резонаторе не существует стоячая волна, привязанная узлами к зеркалам. Поэтому кольцевой лазер называют иногда лазером бегущей волны. Взаимная независимость встречных волн предполагает и возможность их различия по частоте. Действительно, поскольку при вращении платформы оптическая длина резонатора различна для встречных волн, различными будут и их частоты:  $\nu_{q\pm} = q \frac{c}{L_\pm}$ , где  $L$  – периметр кольцевого резонатора,  $q = 1, 2, 3, \dots$ .

Отсюда следует:  $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta L}{L}$  и  $\Delta\nu = \Delta L \frac{\nu}{L}$ . Используя (3.5), получим

$$\Delta\nu = \frac{4S}{\lambda L} \Omega. \quad (3.10)$$

Таким образом, видно, что при вращении кольцевого лазера собственные частоты резонатора для встречных волн расщепляются, причем их разность пропорциональна скорости вращения с коэффициентом пропорциональности – масштабным коэффициентом  $K = \frac{4S}{\lambda L}$ .

Кольцевой лазер является основным элементом *лазерного гироскопа*.

**Затягивание частоты.** При практическом измерении угловой скорости вращения с помощью кольцевого лазера необходимо учитывать ряд явлений, усложняющих зависимость расщепления частот встречных волн от угловой скорости. Выражаемая формулой (3.10) линейная зависимость  $\Delta\nu$  от  $\Omega$  получена в предположении отсутствия связи встречных волн. Неизбежные отражения от неоднородностей зеркал, активной среды и других элементов, размещенных в резонаторе, приводят к тому, что часть энергии одной волны передается другой волне. В результате при относительно медленном вращении кольцевого лазера возникает *затягивание частоты*, проявляющееся в нели-

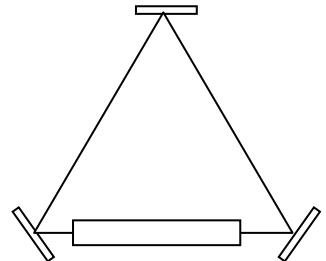


Рис. 3.3. Кольцевой лазер

нейном характере зависимости  $\Delta v$  от  $\Omega$  (см. рис. 3.4) (кривая 1 – теоретическая линейная зависимость, кривая 2 – экспериментальная зависимость).

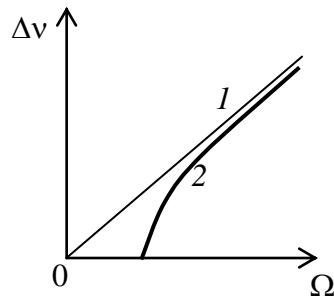


Рис. 3.4. Зависимость расщепления частот встречных волн от угловой скорости  $\Omega$

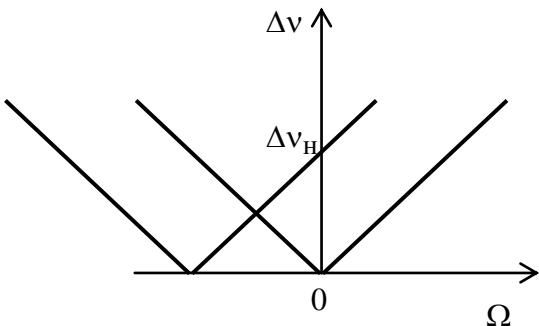


Рис. 3.5. Введение искусственного «начального» расщепления частот  $\Delta v_H$

Использование лазерных гироскопов в навигационных системах требует от них возможности измерения малых скоростей вращения, лежащих в том числе и в области зоны захвата. На первых этапах разработки лазерных гироскопов эта задача решалась посредством введения искусственного «начального» расщепления частот  $\Delta v_H$  встречных волн (создания «подставки») (рис. 3.5).

При этом измерение скорости вращения  $\Omega$  производилось с использованием очевидных соотношений

$$\Delta v = K\Omega + \Delta v_H, \quad \Omega = \frac{1}{K}(\Delta v - \Delta v_H)$$

Устройства, реализующие начальное смещение, называются *невзаимными элементами*. Наиболее широко использовались невзаимные элементы на основе эффекта Фарадея, который состоит в изменении коэффициента преломления магнитооптической среды для света с круговой поляризацией при помещении этой среды в продольное магнитное поле. Встречные волны с ортогональными круговыми поляризациями (направление вращения вектора электрического поля в противоположных направлениях) получают набеги фазы с противоположными знаками. Постоянное начальное смещение, создаваемое с помощью невзаимных элементов, не позволяет реализовывать лазерные гироскопы с высокими точностными характеристиками. Причинами этого являются чувствительность невзаимных элементов к изменению температуры, нестабильность магнитного поля, неточность преобразования поляризации фазовыми пластинками и ряд других эффектов. В настоящее время для уменьшения влияния связи встречных волн на работу лазерного гиро-

скопа чаще всего используется метод знакопеременного начального смещения. Идея знакопеременного начального смещения состоит в том, что при смещении рабочей точки выходной характеристики кольцевого лазера по периодическому закону лазер большую часть времени находится вне зоны захвата и чувствует в это время входную скорость вращения. Знакопеременное начальное смещение может быть создано двумя путями. Одним из них является создание переменного магнитного поля, накладываемого на невзаимный элемент. Второй путь заключается в реализации механических крутильных колебаний кольцевого лазера.

В настоящее время наиболее распространенным является 3- или 4-зеркальный кольцевой резонатор с Не–Не активной средой. Проводятся работы по созданию кольцевых лазеров и иных типов, например аргонового YAG и ряда других, однако Не–Не кольцевой лазер остается пока непревзойденным по стабильности выходной характеристики и точностным параметрам. Лазерный гироскоп был впервые предложен в начале 60-х гг., сразу же после изобретения лазеров. Около полутора десятков лет потребовалось для достижения точностей порядка  $0,01^{\circ}/\text{ч}$ , необходимых для широкого использования лазерных гироскопов в навигационных системах. В настоящее время навигационные системы на лазерных гироскопах широко используются как в гражданской, так и в военной авиации, на морском транспорте, в космосе, на железных дорогах, в измерительной технике, в физических исследованиях и во многих других областях науки и техники. Основными преимуществами лазерных гироскопов перед традиционными механическими и некоторыми другими инерциальными чувствительными элементами являются:

- большой диапазон измеряемых скоростей;
- дискретный (цифровой) характер информации;
- нечувствительность к ускорениям и перегрузкам;
- малое время готовности;
- малая потребляемая мощность;
- низкая стоимость при достаточно высокой точности.

#### **4. ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

Спектроскопия – раздел физики, посвященный изучению спектров электромагнитного излучения. Методами спектроскопии исследуют уровни энергии атомов, молекул и образованных из них макроскопических систем, а

также квантовые переходы между уровнями энергии, что дает важнейшую информацию о строении и свойствах вещества. С появлением лазеров в спектроскопии началась новая эпоха. Особенно важным было появление лазеров на красителях, позволяющих плавно, в широких пределах (330 нм ... 1,8 мкм), изменять длину волны излучения. Использование лазеров, излучение которых обладает высокой интенсивностью, монохроматичностью и малой расходимостью пучка, резко повысило возможности спектроскопии. Разрешающая способность оптической спектроскопии возросла более чем в миллион раз, чувствительность доведена до предельного уровня – возможна регистрация отдельных атомов и молекул. Появились принципиально новые методы. Так, например, часто мы имеем дело с неоднородно уширенными доплеровскими линиями. Лазерные методы спектроскопии насыщения и двухфотонного резонанса позволили измерять ширину линии, свободную от доплеровского уширения. Появилась возможность проводить дистанционный анализ на больших расстояниях от объекта и исследовать быстропротекающие процессы  $10^{-12} \dots 10^{-14}$  с. Использование лазеров позволяет снимать спектры поглощения с возбужденных состояний атомов и молекул, даже если времена жизни этих состояний лежат в пикосекундном диапазоне.

## 4.1. Спектроскопия сверхвысокого разрешения газов

Рассмотрим газ при комнатной температуре и низкой плотности. При таких условиях столкновительное уширение практически отсутствует, и уширение носит доплеровский характер. Можно говорить о двух основных методах, позволяющих измерить естественную ширину линии, скрытую доплеровским уширением – спектроскопии насыщения и спектроскопии двухфотонного резонанса.

### 4.1.1. Спектроскопия насыщения

Рассмотрим двухуровневую систему, взаимодействующую с электромагнитной волной. При небольших интенсивностях лазерного излучения поглощение линейно растет с ростом интенсивности. По мере роста интенсивности, с одной стороны, возрастает вынужденное излучение, а с другой, замедляется поглощение, поскольку количество атомов в основном состоянии уменьшается. При достаточно высокой интенсивности населенности уровней стремятся к выравниванию. Это явление называют *насыщением*. Пусть на среду падает два пучка – насыщающий пучок большой интенсивности и

пробный пучок малой интенсивности. При однородном уширении каждая частица ансамбля имеет спектральный контур, совпадающий с контуром всего ансамбля. Поэтому узкий сигнал взаимодействует со всеми частицами ансамбля. Можно показать, что в стационарном случае при однородном уширении коэффициент поглощения пробного пучка  $\alpha$  зависит от интенсивности насыщающего пучка  $I$ :  $\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_S}$ , где  $\alpha_0$  – коэффициент поглощения слабого сигнала ( $\alpha = \alpha_0$  при  $I = 0$ ).

При уменьшении  $I$  коэффициент поглощения падает, но форма линии остается прежней (рис. 4.1).

Основная идея спектроскопии насыщения состоит в следующем. При неоднородном уширении сигнал взаимодействует только с теми частицами, спектральный контур которых лежит в области сигнала. Монохроматический свет резонансно возбуждает только небольшую группу атомов или молекул внутри неоднородно уширенной линии. Соответственно, только в этих атомах будет существовать насыщение уровней.

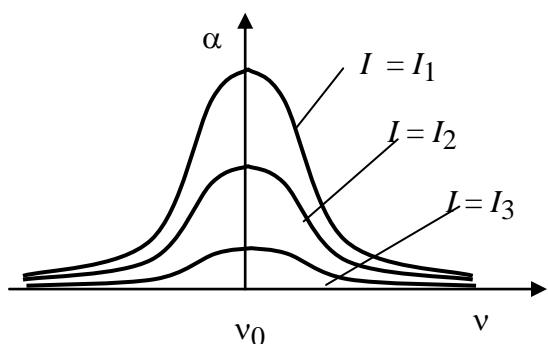


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента однородно уширенной линии от частоты для возрастающих интенсивностей

$$I_3 > I_2 > I_1$$

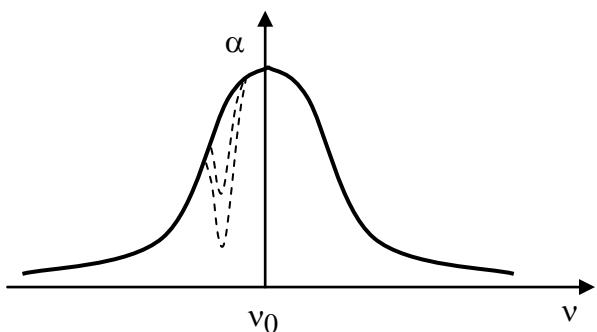


Рис. 4.2. Проявление насыщения в случае неоднородно уширенной линии

Если одновременно или с небольшой задержкой зондировать систему менее интенсивным излучением (пробной волной) с перестраиваемой частотой, то в спектральном контуре поглощения образуется «провал» (рис. 4.2). В кривой зависимости коэффициента поглощения от частоты имеется провал, глубина которого увеличивается с интенсивностью. Естественная форма линии совпадает с формой провала. Эффект неоднородного уширения оказывается, таким образом, подавленным. Спектр получается путем вычитания

насыщенного спектра из первоначально уширенного спектра. Каждый резонансный пик соответствует провалу в поглощении в насыщенном спектре.

#### 4.1.2 Спектроскопия двухфотонного резонанса

С помощью двухфотонного поглощения также удается получить линии, свободные от додлеровского уширения. Если две электромагнитные волны с частотами  $v_1$  и  $v_2$  и волновыми векторами  $k_1$  и  $k_2$  падают на ансамбль атомов, то существует конечная вероятность перехода из невозбужденного состояния в возбужденное с одновременным поглощением двух фотонов (рис. 4.3). Эффект Додлера приводит к смещению частоты, и для атома, движущегося со скоростью  $v$ , закон сохранения энергии имеет вид

$$E_2 - E_1 = h(v_1 - k_1 v) + h(v_2 - k_2 v) \text{ или } E_2 - E_1 = h(v_1 + v_2) - h(k_1 + k_2)v.$$

Таким образом, профиль поглощения определяется распределением атомов по скоростям. Если рассмотреть две волны с одинаковой частотой  $v_1 = v_2 = v$ , которые проходят через ансамбль атомов в противоположных направлениях ( $k_1 = -k_2$ ), то для *всех* атомов независимо от их скорости будет выполняться условие резонанса для одновременного поглощения двух фотонов, и закон

сохранения энергии примет вид:  $E_2 - E_1 = 2hv$ .

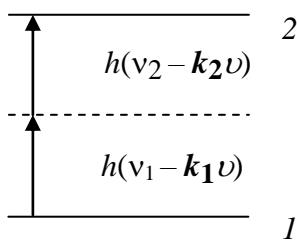


Рис. 4.3. Двухфотонное поглощение

Такой прием позволяет исключить додлеровское уширение, и разрешение метода будет определяться только естественной шириной линии. Эксперимент в принципе очень прост. С помощью зеркала лазерный луч, прошедший через ансамбль атомов, отражается и направляется в обратном направлении (рис. 4.4). Процесс поглощения можно изучать, например, фиксируя

флуоресцентное излучение  $I_F$ , возникающее при переходе атома из возбужденного состояния 2 в состояние с более низкой энергией.

Вероятность одновременного поглощения двух фотонов возрастает пропорционально произведению интенсивностей  $I_1 I_2$  двух пучков света. Поэтому интенсивность лазерного излучения должна быть достаточно большой. Существенно, что в процесс поглощения вносят вклад все атомы, тогда как

при лазерной спектроскопии насыщения участвует лишь небольшая доля атомов ансамбля.

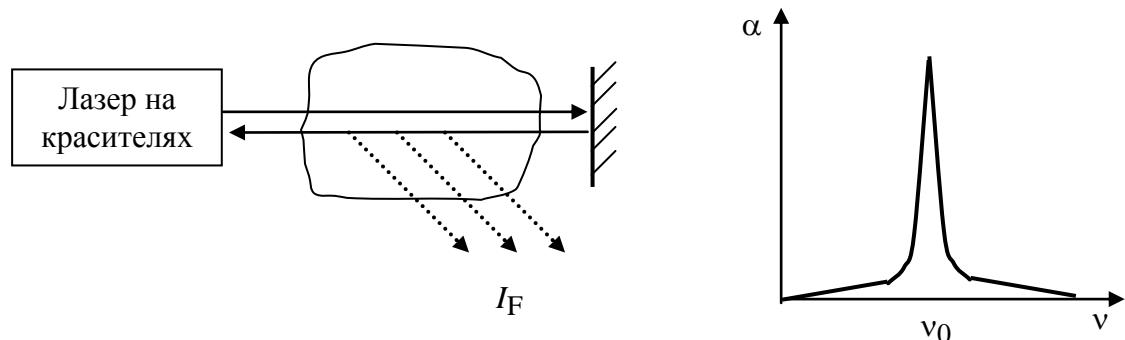


Рис. 4.4. Схема двухфотонной спектроскопии, позволяющая исключить эффект Доплера

Рис. 4.5. Спектр двухфотонного поглощения

Отметим, что кроме поглощения, свободного от влияния доплеровского эффекта, лазерное излучение индуцирует и переход, в котором участвуют два фотона из одного лазерного пучка:  $E_2 - E_1 = 2h(v - kv)$ .

Этот процесс обусловливает поглощение, ширина линии которого зависит от распределения атомов по скоростям. Поэтому в результате профиль поглощения состоит из очень широкого доплеровского фона и узкой линии, на которую эффект Доплера не влияет (рис. 4.5).

## 4.2. Спектроскопия возбужденных состояний

Часто необходимо исследование спектра поглощения не основного, а возбужденного состояния молекул. Поскольку в обычных условиях практически все молекулы находятся в основном состоянии, то для достижения этой цели требуется, очевидно, осуществить хотя бы кратковременное заселение возбужденных уровней. Для этого образец облучается короткой вспышкой света большой интенсивности (импульсный фотолиз) или вспышкой излучения в радиодиапазоне (импульсный радиолиз), что приводит к переходу молекул вещества в возбужденное состояние. Через фиксированное время (время задержки) образец облучается опорной вспышкой меньшей интенсивности, и измеряется оптическая плотность прошедшего излучения. В общем, методика импульсного фотолиза состоит из трех ступеней.

1. Образец облучается низкоинтенсивным излучением, неспособным перевести молекулы в возбужденное состояние, и измеряется оптическая плотность прошедшего излучения  $E_0$ .

2. Образец облучается короткой вспышкой света большой интенсивности, что приводит к переходу молекул вещества в возбужденное состояние.

3. Через фиксированное время (время задержки) образец облучается опорной вспышкой меньшей интенсивности и измеряется оптическая плотность прошедшего излучения  $E_1$ .

Фиксируется  $\Delta E = E_1 - E_0$ , где  $E_0 = \sigma_g N_0 l$ ,  $E_1 = \sigma_{ex} N_{ex} l$ . Здесь  $l$  – длина образца;  $\sigma_g$  – сечение перехода с основного состояния;  $\sigma_{ex}$  – сечение перехода с возбужденного состояния;  $N_0$  – концентрация молекул в основном состоянии в начальный момент времени (считаем, что она приблизительно равна полной концентрации молекул  $N_0 = N_{sum}$ );  $N_{ex}$  – концентрация молекул в возбужденном состоянии. После повторения этой процедуры для разных длин волн, получаем так называемый разностный спектр поглощения  $\Delta E(\lambda)$ . Меняя время задержки, получаем набор разностных спектров  $\Delta E(\lambda)$  для различных моментов времени. Таким образом можно определить время жизни возбужденного состояния. Если исследуемый уровень имеет достаточно большое время жизни (микросекунды), то в качестве источника возбуждения может использоваться лампа. Если уровень является короткоживущим (наносекунды и меньше) то необходимо использование лазеров.

В последние годы много исследовалось возбужденные состояния молекул красителей. Знание фотофизических свойств их возбужденных состояний важно для создания нелинейных оптических ограничителей (переключателей) и для медицинских целей. Поэтому красители – один из основных объектов исследования методами импульсного фотолиза.

#### *4.2.1. Импульсный фотолиз красителей*

Красители имеют  $\pi$ -оболочку обобществленных электронов. Оболочка содержит четное число электронов, поэтому существуют синглетные  $S$  и триплетные  $T$  состояния (описание обозначений уровней красителей дано в приложении).

На рис. 4.6 изображена упрощенная схема энергетических уровней красителя. Рассмотрим основные процессы, происходящие в красителях под

действием излучения. Квант света переводит молекулу из основного синглетного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_x$ . Молекулы из состояния  $S_x$  быстро релаксируют в равновесное состояние  $S_1$ .

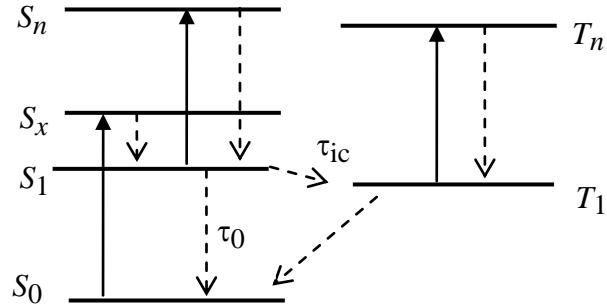


Рис. 4.6. Упрощенная схема энергетических уровней молекулы красителя:  $S_0$  – основное невозбужденное состояние (синглетное);  $S_1, S_x, S_n$  – возбужденные синглетные состояния;  $T_1, T_n$  – возбужденные триплетные состояния;  $\tau_0$  – время релаксации  $S_1 \rightarrow S_0$ ;  $\tau_{ic}$  – время перехода  $S_1 \rightarrow T_1$ .

Релаксация уровня  $S_1$  происходит по двум путям:

- переход в основное состояние  $S_1 \rightarrow S_0$ , – такой процесс, если он происходит излучательным способом, называют флуоресценцией.
- переход в триплетное состояние  $S_1 \rightarrow T_1$ , – такой процесс называется спиновой конверсией или интерконверсией.

Вводят понятия квантового выхода интерконверсии

$$\varphi = \frac{W_{ic}}{W_{ic} + W_0} = \frac{1/\tau_{ic}}{1/\tau_{ic} + 1/\tau_0} = \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_{ic}},$$

где  $W$  – число переходов, совершающиеся по данному пути за 1 с (измеряется в  $\text{с}^{-1}$ ). Обратная величина  $\tau = 1/W$  (измеряется в секундах) – означает средний интервал времени ожидания такого акта. Здесь  $W_{ic}$ ,  $\tau_{ic}$ , скорость и время интерконверсии,  $W_0$ ,  $\tau_0$  – скорость и время флуоресценции. Например, для фотофрина  $\tau_0 = 34 \text{ нс}$ ,  $\tau_{ic} = 14 \text{ нс}$  и  $\varphi = 0,71$ .

Теперь вернемся к импульльному фотолизу. Образец облучается мощной вспышкой лампы или лазера, и частицы переводятся в возбужденное синглетное состояние. Далее через некоторое время задержки образец облучает-

ся опорной вспышкой меньшей интенсивности. Если время задержки меньше времени интерконверсии, то мы получаем спектр поглощения возбужденного синглетного уровня ( $S_1$ – $S_n$ -спектр). Если время задержки больше времени интерконверсии, то мы получаем спектр поглощения триплета ( $T_1$ – $T_n$ -спектр). Если  $T$ – $T$ -спектр еще можно снять с помощью лампы, то для снятия  $S$ – $S$ -спектра без лазера не обойтись.

Времена жизни уровней можно достаточно легко определить, имея набор разностных спектров поглощения, снятых в разные моменты времени. Со значениями сечений поглощения с возбужденных уровней дело обстоит сложнее. Существует два основных метода определений сечений поглощения. Вначале рассмотрим триплетные состояния.

#### **4.2.2. Измерение сечений поглощения с возбужденного триплетного уровня**

**Метод полной конверсии.** Если квантовый выход интерконверсии близок к единице и время жизни триплетного состояния достаточно велико, то, используя вспышку достаточной интенсивности, можно перевести все молекулы с основного состояния в возбужденное триплетное состояние. В этом случае  $\Delta E = E_1 - E_0 = \sigma_T N_{\text{sum}} l - \sigma_g N_{\text{sum}} l$ , где  $\sigma_T$  — сечение поглощения с триплетного уровня. Тогда искомое сечение поглощения с триплетного уровня легко находится как

$$\sigma_T = \sigma_g - \Delta E / N_{\text{sum}} l .$$

Этот метод не является универсальным и на практике используется достаточно редко.

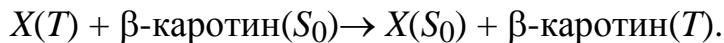
**Метод переноса энергии.** Этот метод используется гораздо чаще. Он основан на том, что к исследуемому веществу добавляется опорное вещество с известным коэффициентом поглощения с триплетного уровня. Таким образом получается смесь молекул двух видов. Электронная энергия молекулы донора  $T^D$  легко передается молекуле акцептора  $A$ , если  $A$  имеет уровень электронной энергии, расположенный на одной высоте или ниже уровня  $D_T$ , т. е.  $D_T + A \rightarrow A_T + D$ .

Если считать, что все триплеты донора тушатся только передачей энергии к акцептору, то можно записать:

$$\sigma_T^D / \sigma_T^A = E_T^D / E_T^A .$$

Здесь  $E_T^D$  – максимум оптической плотности излучения, прошедшего через возбужденный образец, содержащий только молекулы донора в триплетном состоянии,  $E_T^A$  – максимум оптической плотности излучения, прошедшего через образец, содержащий молекулы акцептора в триплетном состоянии и молекулы донора.

Исследуемое вещество может быть как донором, так и акцептором. Если исследуемое вещество  $X$  – донор, то в качестве акцептора часто добавляют  $\beta$ -каротин. Тогда происходит реакция



Основные достоинства  $\beta$ -каротина как акцептора состоят в том, что у него:

- 1) очень низкий триплетный уровень, так что большинство других триплетов может его сенсибилизировать;
- 2) очень низкий квантовый выход интерконверсии, так что триплетное состояние не может заселиться из основного состояния и заселяется только при столкновении с другим триплетом;
- 3) большие значения сечений поглощения с триплетного уровня в видимой и ближней ИК-области.

В качестве донора часто используют бифенил.

#### **4.2.3. Измерение сечений поглощения с возбужденного синглетного уровня**

Синглетный уровень является короткоживущим. Чтобы измерять спектр поглощения с возбужденного синглетного уровня необходим лазер, работающий в наносекундном или пикосекундном диапазоне. Время задержки между мощным накачивающим излучением и опорным просвечивающим должно быть меньше времени интерконверсии. Сечение поглощения с синглетного уровня может быть определено по формуле

$$\sigma_S = \sigma_T \frac{E_S}{E_T} \Phi_T,$$

где  $E_S$  и  $E_T$  – максимальные оптические плотности излучения, прошедшего через образец с молекулами в возбужденном синглетном и возбужденном триплетном состояниях соответственно;  $\Phi_T$  – квантовый выход интерконверсии.

#### 4.2.4. Измерение квантового выхода интерконверсии

Существует два основных метода измерения квантового выхода.

**Тушение флуоресценции тяжелыми атомами.** Этот метод используется если время жизни синглетного уровня исследуемой молекулы достаточно велико. Тогда в образец с исследуемыми молекулами вводят тяжелые частицы (ксенон, диметил ртути и т. д.). При достаточном времени жизни синглетного уровня молекула успевает передать энергию тяжелому атому, и происходит тушение флуоресценции. Можно показать, что

$$\frac{F^0}{F} = \left( \frac{E_T F^0}{E_T^0 F} - 1 \right) \Phi_T + 1.$$

Здесь  $F$  и  $F^0$  – интенсивности флуоресценции при наличии и отсутствии тушителя, соответственно;  $E_T$  и  $E_T^0$  – оптические плотности излучения, прошедшего через образец с исследуемыми молекулами в триплетном состоянии при наличии и отсутствии тушителя. Данная методика не универсальна – она годится только для молекул с достаточно большим временем жизни синглетного состояния.

**Сравнительный метод.** Этот метод более универсален и стал интенсивно развиваться в связи с использованием лазеров. Идея метода заключается в том, что сравниваются концентрации молекул, перешедших в триплетное состояние в исследуемом веществе с неизвестным квантовым выходом, и концентрация молекул, перешедших в триплетное состояние в опорном веществе с известным квантовым выходом при одинаковом числе падающих квантов. Точно число квантов можно считать только у лазера, как источника монохроматического излучения, поэтому этот метод получил развитие с применением лазеров. При этом должны выполняться два условия:

- 1) истощение основного состояния должно быть незначительным.
- 2) молекулы в возбужденном синглетном и триплетном состояниях не должны поглощать большое количество возбуждающего излучения.

Можно показать, что при выполнении этих двух условий квантовый выход может быть найден как

$$\Phi_T^x = \Phi_T^{\text{St}} \frac{E_T^x}{E_T^{\text{St}}} \cdot \frac{\sigma_T^{\text{St}}}{\sigma_T^x}.$$

Здесь  $\Phi_T^x$  – квантовый выход исследуемого вещества,  $\Phi_T^{\text{St}}$  – квантовый выход стандартного вещества (он известен),  $\sigma_T^x$  и  $\sigma_T^{\text{St}}$  – сечения поглощения с

триплетного уровня для исследуемого и стандартного вещества с известным квантовым выходом,  $E_T^x$  и  $E_T^{St}$  – максимум оптической плотности излучения, прошедшего через исследуемый образец и стандартный образец с известным квантовым выходом.

### 4.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Широкое применение нашли лазеры в спектроскопии комбинационного рассеяния. Явление комбинационного рассеяния заключается в следующем. При прохождении света через прозрачную среду часть излучения рассеивается. При этом в спектре рассеянного излучения наблюдается три частоты:  $\omega_p$  – частота падающего излучения,  $\omega_{ct} < \omega_p$  – стоксовая составляющая излучения,  $\omega_{act} > \omega_p$  антистоксовая составляющая излучения. При упругом столкновении фотона с молекулой обмена энергии между ними не происходит, изменяется лишь траектория движения фотона. Если столкновение носит неупругий характер, то происходит обмен энергией между фотоном и молекулой, которая может потерять или приобрести дополнительную энергию  $\Delta E$  в соответствии с правилами отбора (рис. 4.7).  $\Delta E$  должна быть равна изменению колебательной и (или) вращательной энергии. Стоково излучение соответствует увеличению энергии молекулы, этот процесс наиболее вероятен. Антистоково излучение сопровождается уменьшением энергии молекулы, этот процесс имеет на несколько порядков меньшую вероятность, чем предыдущий. (Это объясняется тем, что до столкновения с фотоном молекула должна находиться в возбужденном состоянии.)

Регистрируя частотный спектр рассеянного света, можно получать информацию о структуре молекул. Спектроскопия комбинационного рассеяния с использованием лазеров широко используется в биологии, биофизике, медицине для изучения строения молекул.

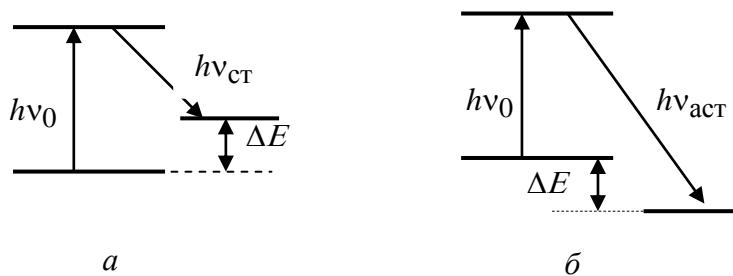


Рис. 4.7. Энергетические диаграммы процессов *a* – стоксова и *б* – антистоксова

Существуют методы обнаружения красителей в речной воде с пределом обнаружения 0,1 мкг/мл; сульфаты, нитраты, ацетаты, фосфаты, карбонаты обнаружаются до концентраций 5...50 мкг/мл.

**Спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния.** При увеличении интенсивности падающего лазерного излучения возрастает интенсивность стоксовой составляющей. В этих условиях происходит взаимодействие молекул одновременно с двумя частотами электромагнитного поля: лазерной  $\omega_L$  и стоксовой  $\omega_{ст} = \omega_L - \omega_{мол}$ , связанными между собой через  $\omega_{мол}$  – частоту молекулярных колебаний. Такая энергетическая связь между мощным лазерным излучением и стоксовой составляющей вследствие нелинейного характера этого процесса может привести к интенсивному вынужденному излучению на комбинационных частотах. Причем в этих условиях оказывается значительная доля молекул, находящихся в возбужденном колебательном состоянии, и в результате на частотах  $\omega_L + \omega_{мол}$  возникает интенсивное антистоксово излучение. Интенсивность сигнала в спектре этого излучения в  $10^4 \dots 10^5$  раз выше, чем в спектре спонтанного комбинационного рассеяния. Вынужденное комбинационное рассеяние наблюдается только при интенсивности накачки выше определенного предела, который определяется коэффициентом поглощения среды и изменением поляризуемости изучаемых молекул.

Развитием описанного метода является метод когерентного антистоксова рассеяния света. В этом случае среда облучается двумя лазерами с частотами генерации  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Из-за наличия нелинейного взаимодействия среды с источниками электромагнитных волн возникает разностная частота  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ . Перестройкой частоты одного из лазеров можно добиться равенства  $\Omega = \omega_{мол}$ . В этом случае из всего колебательного спектра молекул синхронно резонансным образом возбуждается только тип колебаний с частотой  $\Omega$ . Направив в такую среду пробную волну с частотой  $\omega$ , можно наблюдать стоксово и антистоксово рассеяние на частотах:  $\omega_{аст,ст} = \omega \pm (\omega_1 - \omega_2)$ .

## 5. ЛАЗЕРНАЯ МЕДИЦИНА

В использовании лазеров в медицине отчетливо прослеживаются следующие направления:

- 1) лазерная хирургия;

- 2) лазерная терапия;
- 3) лазерная диагностика.

*Лазерная хирургия* использует лазеры большой мощности (десятки ватт).

Иногда это направление называют *силовой лазерной медициной*.

*Лазерная терапия* использует лазеры как источники низкоинтенсивного излучения. Термин терапия применяют и к фотодинамической терапии, которая имеет дело с лазерами средней мощности (единицы ватт) и скорее при-мыкает к силовой лазерной медицине.

*Лазерная диагностика* использует как лазеры малой мощности (в нераз-рушающих методах диагностики), так и мощные лазеры (как правило, им-пульсного действия) – в методах, предполагающих разрушение малой доли биообъекта, с целью установления элементного состава.

Механизмы лазерной хирургии и диагностики более или менее понятны. Механизмы взаимодействия низкоинтенсивного лазерного излучения с био-объектами однозначно не установлены. В основном это следствие сложности биосистем и процессов, протекающих в них. Поэтому в данном пособии, го-воря о лазерной терапии, наибольшее внимание будет уделено фотодинами-ческой терапии.

## **5.1. Лазерная хирургия**

Применение лазеров в хирургии основано на разрушении, т. е. на иссе-чении, испарении и коагуляции биологических тканей лучом лазера, при этом используется тепловое действие лазерного излучения. При нагреве био-ткани до температуры до 45 °С не ожидается каких-либо необратимых по-вреждений ткани, при температуре около 60 °С наступает коагуляция, а при температуре выше 300 °С ткань испаряется и может быть разрезана. В ла-зерной хирургии используются лазеры с плотностью мощности от 1 до  $10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$  и длительностью воздействия от миллисекунд до нескольких се-кунд.

Преимущества использования лазеров по сравнению с механическими скальпелями очевидны:

- стерильность;
- отсутствие кровотечения, так как лазерный луч коагулирует кровь на стенках разреза;

– локальность, так как испарение происходит только в точке фокуса. Прилегающие участки ткани повреждаются значительно меньше, чем при использовании обычного скальпеля.

Определим время излучения, необходимое для испарения данного объема  $V$ . Считаем, что вся поглощенная энергия идет на испарение. Тогда запишем уравнение баланса для энергии

$$E(1-R) = mL_{\text{и}} = V\rho L_{\text{и}}.$$

Здесь  $E$  – падающая энергия;  $R$  – коэффициент отражения биоткани;  $m$  – масса испарившегося вещества;  $L_{\text{и}}$  – удельная энергия испарения;  $\rho$  – плотность биоткани. Запишем это же уравнение для мощности:

$$Pt(1-R) = V\rho L_{\text{и}}.$$

Тогда время излучения лазера определим как  $t = \frac{V\rho L_{\text{и}}}{P(1-R)}$ . Минимальное время рассечения биоткани толщиной  $H$  и длиной  $l$  в фокусе излучения (конечного диаметра  $d$ ) будет  $t_p = \frac{V\rho L_{\text{и}}}{P(1-R)} = \frac{Hld\rho L_{\text{и}}}{P(1-R)}$ , а скорость разреза –

$$v_p = l/t_p = \frac{P(1-R)}{Hd\rho L_{\text{и}}}.$$

Учитывая, что диаметр пятна в фокусе  $d = F\theta$ , где  $F$  – фокусное расстояние линзы, а  $\theta$  – расходимость излучения, можно записать:

$$v_p = l/t_p = \frac{P(1-R)}{HF\theta\rho L_{\text{и}}}.$$

Излучение неодимового лазера с длиной волны 1,06 мкм удобно для пользователя, поскольку излучение данной длины волны может передаваться по кварцевым моноволокнам. Это позволяет просто манипулировать скальпелем. Вместе с тем, проникая в биоткань на глубину около 1 см, это излучение дает довольно широкую линию разреза и повышенную долю некроза вследствие рассеяния части излучения. Поэтому широкого применения в хирургии эти лазеры не нашли.

В настоящее время в хирургии наиболее широко используются CO<sub>2</sub>-лазеры с длиной волны 10,6 мкм. Глубина проникновения излучения CO<sub>2</sub>-лазера в ткань составляет менее 0,1 мм. Поглощенный в этом тонком слое свет преобразуется в тепло и очень быстро приводит к температурам более

300 °С и, следовательно, к выпариванию ткани. Для испарения объема  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  см<sup>3</sup> требуется энергия 0,003…0,03 Дж.

*Таблица 5.1*

*Лазерные хирургические установки*

Наименование	Тип лазера	Длина волны, мкм	Мощность, Вт (энергия, Дж)	Применение
Скальпель-1 (Ульяновск)	CO <sub>2</sub>	10,6	20	Хирургические операции на обильно кровоточащих органах и тканях
Ромашка-1	CO <sub>2</sub>	10,6	20, 40, 60, 80	Полостные хирургические операции. Поверхностные операции в ожоговой и гнойной хирургии
Ромашка-2	CO <sub>2</sub>	10,6	15	Микрохирургия, нейрохирургия и т. п. Операции внутриполых органов
Радуга-1	Nd <sup>+</sup> -YAG	1,06	10, 20, 30, 40, 50	Эндоскопические операции при лечении острых кровоточащих язв желудка, двенадцатиперстной кишки и т. д.
Ятаган	Рубиновый	0,69	1…15 мДж длит.имп. 50…70 нс	Микрохирургические операции на переднем и заднем отделе глаза – приваривание отслоившейся сетчатки и т. д.
ЛЛТ-1 Литотритор (Казань)	Nd <sup>+</sup> -YAG	1,06	До 0,3 Дж на выходе световода	Для разрушения камней в почках

С 1983 г. открылась новая эра в хирургии глаза с появлением эксимерных лазеров. Была продемонстрирована возможность послойного удаления биологической ткани роговицы с минимальным тепловым воздействием. Механизм удаления тканей – фотоабляция (нетепловое испарение). Используется лазер на ArF (длина волны 193 нм). Энергия кванта эксимерного лазера ArF составляет 6,4 В. Это значительно больше энергии диссоциации. Происходит механический разрыв молекул с переходом избытка энергии в кинетическую энергию разлетающихся частиц. Частицы разлетаются из зоны воздействия со сверхзвуковой скоростью.

Вообще офтальмологи первыми стали использовать лазер как скальпель. Первым объектом стал глаз кролика. Хрусталик играл роль объектива, фокусирующего излучение рубинового лазера на сетчатку. Таким образом осуществляются операции по «приварке» отслоившейся части сетчатки глаза человека.

В табл. 5.1 представлены характеристики некоторых лазерных хирургических установок.

## 5.2. Лазерная диагностика

Методы и средства лазерной диагностики биообъектов можно разбить на два больших класса:

- 1) микродиагностические – диагностика ведется на уровне атомов и молекул;
- 2) макродиагностические – диагностика ведется на уровне клеток и органов.

### 5.2.1. Методы микродиагностики: лазерный флуоресцентный анализ и резонансная фотоионизация

**Лазерный флуоресцентный анализ.** В основе методов лазерного флуоресцентного анализа лежит способность молекул (обычно красителей), поглощая световую энергию, испускать более длинноволновое излучение при переходе из электронно-возбужденного состояния в основное.

При поглощении кванта света молекула красителя переходит из основного  $S_0$  состояния в возбужденное  $S_x$  (см. приложение). Далее за время порядка пикосекунды молекула релаксирует на нижнее колебательное состояние  $S_1$ . Спонтанный переход в состояние  $S_0$  сопровождается испусканием квантов света с меньшей энергией (большой длиной волны). Типичные времена такого процесса, который называли флуоресценцией, составляют  $10^{-8}$  с.

Иногда естественных флуоресцентных свойств объекта недостаточно для надежной диагностики. В таких случаях прибегают к введению в биологический объект флуорофоров (веществ с хорошими флуоресцентными свойствами). Такие методы иногда называют зондовыми, а вещества – зондами.

*Пример 1.* Концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  внутри живой клетки была определена с помощью флуоресцентного зонда – красителя индо-1. Этот краситель в комплексе с  $\text{Ca}^{2+}$  имеет максимум поглощения на длине волны 331 нм, а максимум флуоресценции – на длине волны 398 нм (квантовая эффективность 0,56). Возбуждение флуоресценции осуществляется Не–Cd-лазером ( $\lambda = 325$  нм) мощностью 1 мкВт. Концентрация ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  определялась из сравнения интенсивностей флуоресценции от рабочего объекта с интенсивностью флуоресценции от раствора красителя с известной концен-

трацией  $\text{Ca}^{2+}$ . Использование такой установки позволило впервые определить концентрацию ионов кальция (100...300 нмоль/л) в живых клетках с точностью до 10 нмоль/л за время менее 0,5 с.

*Пример 2.* Использование флуоресцентного зонда существенно расширяет возможности флуоресцентной диагностики опухолей, что основано на способности злокачественных клеток и тканей накапливать флуоренты в большей степени, чем в здоровых клетках и тканях. Так, препарат «флюренат» обеспечивает контрастность наблюдения опухоли на фоне флуоресценции о здоровых тканей 50/1, при возбуждении флуоресценции излучением Не–Cd-лазера (основной переход 441,6 нм попадает в максимум полосы поглощения флюрената).

**Резонансная фотоионизация.** С помощью перестраиваемого лазера на красителе производится фотоионизация атомов строго одного элемента (и даже изотопа), например атомов алюминия в крови человека. Затем ионы этого элемента детектируются по величине ионного тока. Таким методом удается регистрировать до  $10^{-14}$  г.

Жесткая фокусировка мощных лазерных пучков позволяет испарять с поверхности (в том числе биообъекта) малые количества вещества (до 1 мм<sup>3</sup>) и проводить его спектральный анализ.

### **5.2.2. Методы макродиагностики: лазерная нефелометрия и томография.**

**Лазерная нефелометрия.** Для исследования частиц крови – эритроцитов, лейкоцитов, а также бактерий и сперматозоидов – используют методы светорассеяния. Эти частицы имеют форму сферы или сфероида, поэтому для описания рассеяния света подобными частицами можно использовать теорию Ми. Эта теория позволяет рассчитывать интенсивность рассеянного излучения в зависимости от угла  $\theta$ :

$$I(\theta) = I_0 \left( \frac{r^2}{2r^*{}^2 R} \right) (i_1 + i_2),$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $r$  – радиус частицы;  $r^* = 2\pi r/\lambda$  – приведенный к длине волны радиус частицы;  $R$  – расстояние от точки наблюдения до частицы;  $i_1$  и  $i_2$  – коэффициенты Ми, содержащие функции Бесселя и полиномы Лежандра. Таким образом, процесс рассеяния приводит

к угловой зависимости интенсивности рассеянного света от параметров рассеивающих частиц. Соответственно, точное решение обратной задачи должно дать информацию о рассеивающих объектах. Измеряют индикатрису рассеяния с помощью нефелометров. Источником излучения служит лазер с малой угловой расходимостью излучения, обычно Не–Не-лазер. Так можно исследовать эритроциты, лейкоциты, сперматозоиды, бактерии и другие частицы вне организма (*in vitro*).

**Лазерная томография.** Для исследования *in vivo* (внутри организма) внутренней структуры толстых слоев биоткани и органов развивается новый вид неразрушающей медицинской диагностики внутренних органов – оптическая диффузионная томография.

Томография – метод получения трехмерных изображений внутренней структуры непрозрачных объектов. Объект облучается с разных сторон волнами энергии (не обязательно электромагнитными, может быть, например, ультразвук), и получается набор теней, соответствующих прошедшей сквозь него энергии. По набору теней восстанавливается изображение. В настоящее время существует несколько видов томографии, применяемых в медицинской практике: рентгеновская, магнитно-резонансная, доплеровская ультразвуковая и позитронно-эмиссионная. Новый метод диагностики – оптическая томография (ОТ) – только приближается к своему клиническому воплощению.

ОТ использует излучение ближнего ИК-диапазона из так называемого терапевтического окна ( $0,8 < \lambda < 1,0$  мкм), где биоткани имеют минимальный уровень поглощения.

В настоящее время существует два основных направления развития медицинской оптической томографии:

1. Оптическая когерентная томография – нерассеянный компонент излучения выделяется и измеряется при помощи когерентных оптических методов (интерферометрия, голография, лазерное гетеродинирование). Использование данного метода позволяет получать изображение внутренней структуры объекта на глубине до ~1 мм с пространственным разрешением около 10 мкм. Используется в основном *in vitro* – исследование среза кожи и т. п.

2. Оптическая диффузионная томография – измеряет сильнорассеявшуюся компоненту излучения, прошедшего через толстый слой биоткани. Целью данного вида томографии является исследование *in vivo* внутренней структуры толстых слоев биоткани и органов, таких, как голова или молоч-

ная железа. Далее, говоря об оптической томографии, будем иметь в виду именно оптическую диффузионную томографию (ОДТ).

В окне прозрачности коэффициент поглощения минимален и составляет обычно  $0,01\dots 1 \text{ мм}^{-1}$ . Но рассеяние биотканей очень высокое – в «окне прозрачности» коэффициент рассеяния  $10\dots 100 \text{ мм}^{-1}$ . Однако теоретически показано и экспериментально подтверждено, что существует возможность пропускать органы толщиной порядка  $10\dots 15$  см, получая регистрируемый уровень сигнала (распространяясь через подобные объекты от источника к приемнику, сигнал претерпевает среднее ослабление порядка  $\sim 10^{-10}$ ).

Зарегистрированное прошедшее или рассеявшееся излучение используется в качестве данных для последующей компьютерной обработки и получения изображений внутренних неоднородностей. Объект может освещаться в непрерывном и импульсном режимах. В качестве импульсного источника света используется титан-сапфировый ( $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) лазер ( $\lambda = 740\dots 950 \text{ нм}$ ), излучение от которого подводится к поверхности исследуемого объекта посредством жгута оптических волокон, так что точки освещения поверхности объекта последовательно меняются. Длительность каждого импульса составляет порядка 1 пс. Свет, прошедший через исследуемый объект, одновременно собирается несколькими десятками оптических волокон. Оптические волокна источников и приемников располагаются вокруг исследуемого объекта.

Вместо импульсного источника излучения может быть использован источник непрерывного излучения, промодулированный на радиочастоте  $\omega$ . В этом случае измеряемыми характеристиками прошедшего сигнала, помимо интенсивности, являются величина модуляции и фазовый сдвиг между испущенным и зарегистрированным излучением. Этот вид ОДТ называется томографией со стробированием по частоте.

В сравнении с другими видами томографии ОТ имеет следующие достоинства:

1. Все виды излучения, используемые в существующих видах томографии, являются реально или потенциально опасными для человеческого организма (рентгеновские лучи, сильные магнитные поля, гамма-излучение и т. д.), чего нельзя сказать об оптическом излучении ближнего ИК-диапазона, используемом в ОТ. Оно является естественным фактором для человеческого организма, поскольку это составная часть солнечного излучения,

а обычная доза ИК-излучения во время сеанса ОТ-диагностики гораздо меньше дозы, получаемой во время солнечной ванны.

2. Методы оптической томографии дают информацию, которая не может быть получена с помощью других видов томографии. Используя методы ОТ, можно отдельно восстанавливать распределение коэффициента поглощения, рассеяния и люминесценции биотканей на волнах разной длины. Это дает возможность диагностировать онкологические заболевания на ранних стадиях, нарушение кровообращения головного мозга, возникновение отеков и тромбов.

3. Методика ОТ не требует громоздких и сложных установок, которые применяются в существующих видах томографии (рентгеновские трубы со свинцовыми защитными кожухами или большие магниты для электронного парамагнитного или ядерного магнитного резонанса, а также генераторы радионуклидов для позитронно-эмиссионной томографии). Современные опто-электронные технологии дают возможность конструировать небольшие и портативные оптические томографы. Это позволит расширить доступность процедур томографической диагностики с уровня высококлассных стационарных клиник до визита домашнего врача, что открывает новую широкую нишу на рынке медицинского оборудования.

4. Себестоимость установок для ОТ во много раз меньше стоимости аппаратуры для других видов медицинской томографии.

Однако несмотря на высокий технический уровень развития данного направления, в клинической практике оптические томографы еще широко не внедрены. Основной причиной тому является отсутствие подходящих алгоритмов реконструкции для оптической томографии. Специфика задачи заключается в том, что в биологических объектах, обладающих сильным рассеянием, распространение излучения оптического диапазона нельзя описывать прямолинейными траекториями, как это делается в рентгеновской томографии. Итерационные методы реконструкции, разработанные специально для оптической томографии, позволяют получать восстановленные изображения хорошего качества, однако требуют большого объема и времени вычислений.

В 1994 г. сотрудник ФГУП НПК «ГОИ им. С. И. Вавилова», (Санкт-Петербург) В. В. Любимов предложил новый метод описания распространения оптического излучения в сильно рассеивающих средах, основанный на введении некоторых статистических характеристик этого процесса и позволивший применить при создании алгоритма реконструкции траекторный

подход. В этом алгоритме фотоны рассматриваются как броуновские частицы. Процесс распространения оптического излучения от источника к приемнику при этом описывается при помощи вероятностных характеристик:

- 1) средней траектории фотонов (СТФ);
- 2) среднеквадратического отклонения (СКО) фотонов от СТФ;
- 3) средней скорости распространения фотонов вдоль СТФ.

Использование этого алгоритма позволяет резко повышает скорость обработки. Там где традиционный итерационный способ требует 20 ч, метод средних траекторий требует всего 5 мин. Появляется возможность проводить трехмерную реконструкцию в режиме реального времени (непосредственно во время приема пациента), а также наблюдать работу мозга в динамике, что не может позволить ни один из существующих видов томографии (в принципе, возможности ОТ сравнимы с возможностями магниторезонансной томографии, но в последнем случае человека помещают в замкнутую камеру, что само по себе является стрессом, – поэтому наблюдать работу мозга таким образом не корректно).

В настоящее время наиболее перспективными областями применения методов ОТ являются диагностика ранних стадий онкологических заболеваний молочной железы, а также наблюдение функциональной работы мозга в режиме реального времени.

### **5.3. Лазерная терапия**

Лазерная терапия делится на два класса – низкоинтенсивная лазерная терапия и фотодинамическая терапия, использующая лазеры средней мощности.

#### ***5.3.1. Низкоинтенсивная лазерная терапия***

В большинстве случаев низкоинтенсивная лазерная терапия осуществляется с помощью различных гелий-неоновых лазеров (табл. 5.2).

В настоящее время в практической медицине используются пять основных методик проведения терапевтических процедур:

- 1) прямое воздействие лазерного излучения на открытые раневые и воспаленные поверхности;
- 2) лазерное облучение патологических очагов через кожные покровы;
- 3) лазерная светопунктура (акупунктура) и рефлексотерапия;
- 4) лазерная световодная терапия, в том числе с применением эндоскопов;

5) облучение жидкостей, в том числе крови.

*Таблица 5.2.*

*Некоторые лазерные терапевтические установки*

Название	Тип излучателя	Длина волны, мкм	Мощность, мВт	Применение
УФЛ-1 (Рязань)	Не–Не ЛГ–75	0,63	20	Лечение гнойных ран, трофических язв, дерматозов, ожогов и т. п.
Лазтер-05 (Томск)	Не–Не	0,63	1	Для внутривенного облучения
Раскос	Не–Не	0,63	15	Лечение слизистой полости рта
Алок-1 (Рязань)	Не–Не	0,63	1 – на выходе световода	Для внутрисосудистой терапии (инфаркт и т. п.)
Ярило (Казань)	Не–Не	0,63	4 – на выходе световода	Для применения в урологии (цистит, простатит)
Рация	CO <sub>2</sub>	10,6	Плотность мощности 0,1…1 мВт/см <sup>2</sup>	Лечение вялотекущих и длительно не заживающих ран, трофических язв и т. д.
АЛТМ (Казань)	Полупроводниковые лазеры	0,89; 1,32	2…200	Для рефлексотерапии, стоматологии, лечении язвы желудка

Каждая из перечисленных методик обладает своей спецификой. Вместе с тем, все они могут выполняться с помощью одной лазерной установки при наличии соответствующего комплекта сервисных устройств. Используемые плотности мощности – 0,1…100 мВт/см<sup>2</sup>, время экспозиции – от десятков секунд до десятков минут. Многочисленными клиническими данными установлено, что излучение гелий–неонового лазера (непрерывное, с длиной волны 632,8 нм) укрепляет иммунную систему организма. Под влиянием данного излучения идет ускоренное заживление ран, язв, подавляются воспалительные процессы. Но несмотря на значительный экспериментальный материал, механизмы взаимодействия низкоинтенсивного лазерного излучения с биообъектами однозначно не установлены. Сводка некоторых лазерных терапевтических установок приведена в табл. 5.2.

### **5.3.2. Фотодинамическая терапия**

Основной принцип фотодинамической терапии (ФДТ) заключается в активации вводимого в организм вещества (фотосенсибилизатора) с помощью облучения. Основное применение фотодинамической терапии в настоящее

время – лечение злокачественных образований. Фотосенсибилизатор вводится внутривенно или внутримышечно. Используемые фотосенсибилизаторы имеют свойство накапливаться, в основном в опухолевых клетках (концентрация фотосенсибилизатора в онкологических клетках превышает таковую в здоровых в 3…5 раз). При облучении опухоли содержащийся в ней фотосенсибилизатор переходит в возбужденное триплетное состояние, и с его участием происходят сложные фотохимические реакции с появлением токсичных для клеток продуктов. Поскольку фотосенсибилизатор накапливается преимущественно в пораженных клетках, то гибнут в основном они при незначительном повреждении здоровых. Плотность мощности при этом должна составлять по одним данным  $10\ldots100 \text{ мВт}/\text{см}^2$ , по другим – до  $1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ . В принципе, подобные плотности мощности могут быть реализованы и с некогерентными источниками излучения. Вместе с тем, до настоящего времени предпочтение отдается именно лазерным источникам, способным обеспечить необходимую плотность мощности в заданном интервале спектра. Кроме того, при облучении внутренних органов использование лазеров является принципиальным, так как при доставке к ним излучения используется волоконная оптика.

ФДТ широко применяется в онкологии как первичное лечение для локализованных раковых образований и как дополнение к хирургическому удалению больших опухолей.

**Механизмы фотодинамической терапии.** К настоящему времени механизмы фотодинамического действия хорошо установлены в модельных системах. Хотя и считается, что *in vivo* фотодинамические процессы идут по тем же механизмам, что и в модельных системах, достоверно установлено лишь то, что фотодинамические эффекты являются кислородозависимыми. На рис. 5.1 представлена упрощенная энергетическая схема уровней молекул фотосенсибилизатора  $P$  и кислорода, где  $\tau_0$  – время люминесценции (перехода  $S_1 \rightarrow S_0$ ),  $\tau_{ic}$  – время люминесценции (перехода  $S_1 \rightarrow T_1$ ),  $\tau_T$  – время жизни триплетного состояния фотосенсибилизатора (перехода  $T_1 \rightarrow S_0$ ),  $t_\Delta$  время жизни состояния кислорода  ${}^1\Delta_g$  (перехода  ${}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^+$ ).

Описание обозначений электронных состояний кислорода и фотосенсибилизатора дано в приложении. Энергетические уровни кислорода хорошо известны, поэтому их обозначения даны с указанием орбитального момента,

мультиплетности, четности и положительности (отрицательности) состояний. Молекула фотосенсибилизатора – достаточно сложная молекула, и обычно имеется информация только о мультиплетности состояний. Поэтому мы обозначаем энергетические уровни фотосенсибилизатора как синглетные  $S$  (мультиплетность = 1) и триплетные  $T$  (мультиплетность = 3).

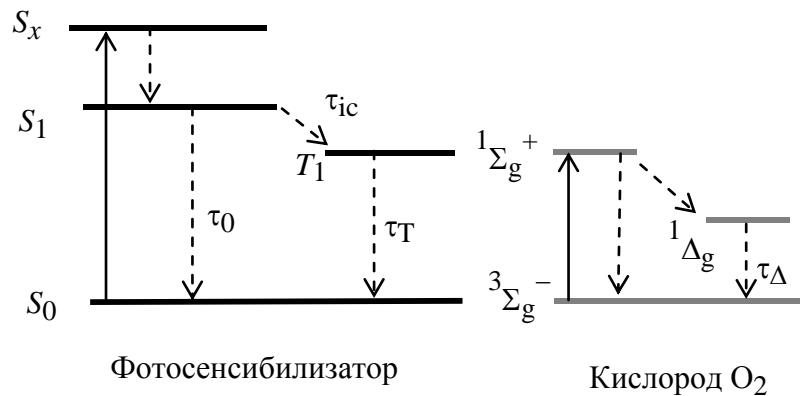
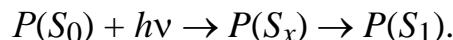
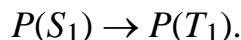


Рис. 5.1. Упрощенная схема энергетических уровней фотосенсибилизатора и кислорода

Квант света возбуждает молекулу фотосенсибилизатора из основного состояния  $S_0$  в возбужденное синглетное состояние  $S_X$ . Молекулы из состояния  $S_X$  быстро релаксируют в равновесное состояние  $S_1$ .

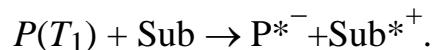


Затем сенсибилизатор переходит в более низкое по энергии, но более долгоживущее триплетное состояние  $T_1$  (происходит интерконверсия)

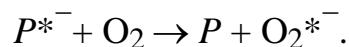


Далее фотодинамические реакции могут протекать по механизмам двух типов.

**Реакции типа I** связаны с переносом электрона. Фотосенсибилизатор в триплетном состоянии взаимодействует непосредственно с жизненно важным субстратом Sub клетки, что приводит к окислению субстрата и гибели клетки

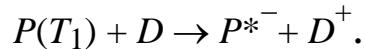


Здесь и далее знак \* обозначает возбужденное состояние. Может образоваться анион кислорода  $O_2^{*-}$  посредством реакции

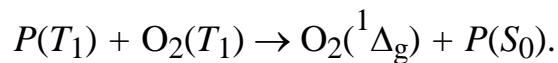


Вопрос о том, каким образом образованный анион кислорода действует на клетки, остается пока открытым.

Реакция переноса электрона усиливается в присутствии доноров электрона  $D$ , имеющихся в биологической жидкости (например, в биологической жидкости всегда присутствует донор электронов NADH (дигидроникотинамид аденин динуклеотид))



**Реакции типа II** связаны с переносом энергии. Фотосенсибилизатор в триплетном состоянии взаимодействует с кислородом, переводя его в возбужденное синглетное состояние



Образовавшийся синглетный кислород окисляет жизненно важный субстрат клетки Sub, и клетка погибает:



Какой именно механизм преобладает в каждом конкретном случае, пока остается открытым. По-видимому, это зависит от ряда свойств данного фотосенсибилизатора (потенциала ионизации, сродства к электрону, энергии триплетного состояния и др.) и от свойств окружающей его биологической среды.

Большинство исследователей считает, что при ФДТ в первую очередь повреждается клеточная оболочка – мембрана. Мембрана обеспечивает возможность прохождения в клетку и выхода из нее необходимых веществ. За счет оболочки внутри клеток концентрация ионов  $Ca^{2+}$  достаточно низкая – около  $10^{-7}$  мМ, тогда как снаружи – 1 мМ. Имеется как бы «насос», выкачивающий ионы  $Ca^{2+}$  из клетки. Мембрана на 60 % состоит из липидов (жиров). Синглетный кислород окисляет липиды внешней мембранны, что нарушает мембранный транспорт. При повреждении мембранны кальциевый «насос» ломается. В итоге ионы  $Ca^{2+}$  начинают распространяться в сторону их меньшей концентрации – в клетку. Это ведет в конечном итоге к гибели клетки.

Наиболее хорошо изучена ситуация, когда реакция идет по типу II. Поэтому далее мы будем рассматривать только этот случай. Если идет реакция по типу II, то образуется синглетный кислород, который окисляет липиды клеточной мембранны. Синглетный кислород повреждает мембранны как раковых, так и здоровых клеток. Но используемые фотосенсибилизаторы облада-

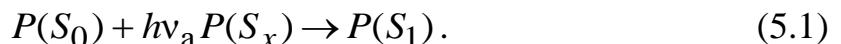
ют свойством селективного накопления именно злокачественными клетками. Поэтому синглетный кислород производится только рядом с ними, и здоровые клетки повреждаются слабо.

Прямое уничтожение клеток – не единственный механизм ФДТ. Независимо от того, реакции какого типа преобладают в системе, идет истощение молекул кислорода. Поэтому ФДТ – очень эффективное средство стимулирования гипоксии. Далее рассмотрим основные процессы, протекающие в биологической системе, если ФДТ идет по второй схеме, т. е. если основной механизм уничтожения клеток – окисление липидов клеточных мембран синглетным кислородом, образованным в результате взаимодействия возбужденного фотосенсибилизатора и кислорода.

### **Математическое моделирование фотодинамических реакций, проходящих по типу II.**

Происходят следующие процессы:

1. Поглощение оптического кванта фотосенсибилизатором:



2. Флуоресценция или безызлучательный переход фотосенсибилизатора на основное состояние



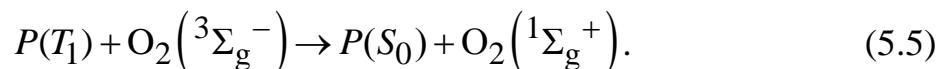
3. Синглет-триплетная конверсия



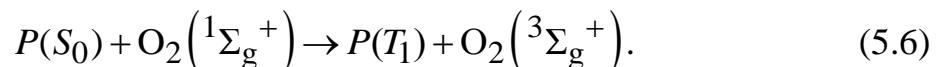
4. Распад триплетного фотосенсибилизатора



5. Генерация синглетного  $\Sigma$  кислорода:



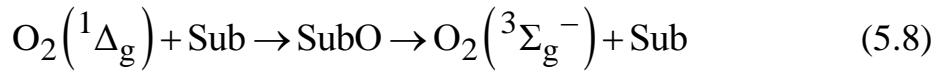
6. Тушение синглетного  $^1\Sigma_g^+$  кислорода молекулами фотосенсибилизатора в основном состоянии:



7. Переход между состояниями  $^1\Sigma_g^+$  и  $^1\Delta_g$  в молекуле кислорода:



8. Окисление синглетным кислородом жизненно важного субстрата клетки:



где Sub – жизненно важный субстрат клетки.

Эту схему можно существенно упростить. Реакции (5.1)...(5.7) происходят за время порядка микросекунд, тогда как окисление субстрата (5.8) – за часы. Поэтому задачу можно разделить на две части: генерация синглетного кислорода и уничтожение клеток.

**Первая стадия – генерация синглетного кислорода.** Системе реакций (5.1)...(5.7) соответствует система соответствующих кинетических уравнений, которую, вообще говоря, надо решать численно. Однако численные эксперименты показали, что решение достаточно быстро (для разных фотосенсибилизаторов единицы-десятки микросекунд) выходит на стационарное значение. Стационарное значение достаточно хорошо может описываться аналитическим выражением.

$$\left[^1\Delta\text{O}_2\right]^{\text{st}} = [P]\tau_\Delta\varphi_T\varphi_0 \frac{\sigma_0 I}{h\nu} = [P]\tau_\Delta\varphi_T\varphi_0 \frac{\sigma_0 I\lambda}{hc}, \quad (5.9)$$

где  $\varphi_T$  – квантовый выход в триплетное состояние фотосенсибилизатора;  $\varphi_0$  – квантовый выход в синглетное состояние кислорода;  $[P]$  – концентрация фотосенсибилизатора;  $\sigma_0$  – сечение поглощения с основного состояния красителя. Значение концентрации синглетного кислорода прямо пропорционально:

- интенсивности излучения;
- концентрации фотосенсибилизатора;
- сечению поглощения с основного состояния на данной длине волны;
- длине волны.

Но, увеличивая интенсивность, надо иметь в виду, что в биологических средах интенсивность излучения (непрерывного) должна быть  $I \leq 100 \text{ мВт}/\text{см}^2 \dots 1 \text{ Вт}/\text{см}^2$  (см. ранее). Максимальное значение концентрации фотосенсибилизатора определяется его растворимостью в данной среде.

Увеличивая длину волны облучения мы не обязательно увеличим концентрацию синглетного кислорода, так как каждая длина волны характеризуется своим  $\sigma_0$ . Поэтому эффективный источник излучения должен быть согласован со спектром поглощения фотосенсибилизатора.

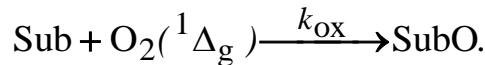
Оценим порядок величины для концентрации синглетного кислорода. Например, для фотофрина  $\tau_0 = 34$  нс,  $\tau_1 = 14$  нс, и, следовательно квантовый выход интерконверсии 0,7. Время жизни триплетного состояния  $\tau_T = 250$  мкс. Значение константы  $k = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Характерные времена жизни синглетного  ${}^1\Delta_g$  кислорода в биологических тканях  $\tau_\Delta \sim 1$  мкс. При  $\lambda = 630$  нм  $\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  и стационарная концентрация синглетного кислорода составляет порядка  $10^9 \text{ см}^{-3}$ .

Время выхода на стационар можно оценить как

$$t^* = \sqrt{\frac{2\tau_\Delta}{k[\text{O}_2]}}. \quad (5.10)$$

Отметим, что при в рассматриваемых значениях интенсивности это время не зависит от интенсивности и при  $[\text{O}_2] = 10^{18} \text{ см}^{-3}$  составляет порядка 1 мкс.

**Вторая стадия – окисление жизненно важного субстрата клетки.** Генерация СК является первой стадией фотодинамического поражения клетки. Далее синглетный кислород окисляет жизненно важный субстрат клетки. Пусть Sub – жизненно важный субстрат клетки (считаем, что это липид внешней мембранны). Атака синглетного кислорода приводит к окислению этого субстрата:



Уравнение, описывающее процесс окисления субстрата, имеет вид:

$$\frac{d[\text{Sub}]}{dt} = -k_{\text{ox}}[\text{Sub}] \left[ {}^1\Delta_g(\text{O}_2) \right], \quad (5.11)$$

где  $k_{\text{ox}}$  – константа скорости окисления. Установлено, что реакции окисления субстрата идут значительно медленнее, чем реакции, связанные с генерацией синглетного кислорода. Поэтому при расчете окисления субстрата можно использовать стационарное значение концентрации СК.

Константой скорости окисления субстрата будем считать константу тушения липидами синглетного кислорода ( $k_{\text{ox}} \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Соответственно, время окисления  $t_{\text{ox}} = 1/(k_{\text{ox}}[{}^1\Delta_g(\text{O}_2)])$  или, используя (5.9),

$$t_{\text{ox}} = \frac{1}{k_{\text{ox}}[P]\tau_\Delta\Phi_T\Phi_0 \frac{\sigma_0 I\lambda}{hc}}. \quad (5.12)$$

Делаем два основных допущения:

- 1) полагаем, что скорость повреждения клетки пропорциональна доле окисленного субстрата;
- 2) считаем, что повреждение клеток необратимо.

Тогда можно показать, что

$$\ln \frac{X}{X_0} = \alpha_0 \{t_{\text{ox}} [1 - \exp(-t/t_{\text{ox}})] - t\}. \quad (5.13)$$

Здесь  $X_0$  – начальная концентрация живых клеток,  $X$  – концентрация живых клеток в момент времени  $t$ . Время окисления считаем по формуле (5.12). Константа  $\alpha_0$  описывает чувствительность данного вида клеток к фотодинамическому воздействию; значение этой константы нам не известно. Ее можно восстановить по измеренным дозовым кривым (зависимости числа погибших клеток от интенсивности излучения и времени воздействия). Мы можем аппроксимировать экспериментальные данные формулой (5.13) и определить константу  $\alpha_0$  по методу наименьших квадратов. Полученные оценки константы  $\alpha_0$  могут быть использованы для расчета дозовых кривых для данного вида клеток в других условиях освещения и при других концентрациях фотосенсибилизатора и кислорода.

**Объекты фотодинамической терапии.** До сих пор мы говорили об избирательном поражении опухолевых клеток. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по применению ФДТ для лечения вирусных, микробных, сердечно-сосудистых заболеваний. Биологи спорят, являются ли вирусы живыми организмами, и большинство исследователей считают, что не являются, поскольку вирусы не могут существовать самостоятельно, не используя в своем жизненном цикле полноценных клеток. Рассмотрим виды вирусов и их структуру.

*Простые вирусы* – наследственный материал (ДНК или РНК) окружена белковой оболочкой (вирусы растений, насекомых и некоторых видов животных). Некоторые вирусы, не способные синтезировать белки своей оболочки, могут существовать даже в естественных условиях в форме свободной РНК (вириоиды).

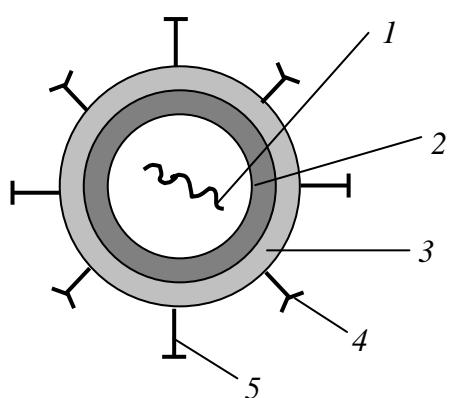


Рис. 5.2. Схема вируса гриппа

*Сложные вирусы* – имеется дополнительная липидная оболочка, в которую включены специализированные белки. Такие вирусы называют *оболочечными* (вирусы животных). На рис. 5.2 представлена схема оболочечного вируса – вируса гриппа. В центральной части находятся молекулы РНК (1). Сердцевина вириона окружена оболочкой из белка (2). Затем следует липидная мембрана (3). В липидную мембрану вируса А входят два основных белка: гемагглютинин (4) и нейраминидаза (5). Эти белки находятся снаружи, и естественно предположить, что в первую очередь повреждаются именно они. Действительно, если повредить эти шипы, чем, собственно, и заняты антитела, то вирус становится не активен. Однако наблюдения, сделанные под электронным микроскопом, показывают что при ФДТ вирус как бы разваливается на части, т. е. происходит разрушение именно мембраны. Размер ячеек в белковой сети примерно  $4 \times 4 \text{ нм}^2$ . Расстояние между атомами в молекуле кислорода 0,1208 нм, и молекулы кислорода могут легко пройти между белками и достигнуть липидной мембраны. Поэтому вопрос о жизненно важном субстрате вируса, подвергаемом атаке синглетного кислорода, остается открытым.

На станциях переливания крови хранится плазма крови (кровь без кровяных телец). Плазма крови – сложная смесь белков, аминокислот, углеводов, жиров, солей. Основные компоненты – вода (90 %), белки – 8 %, соли (0,9 %), глюкоза (0,1 %). С оптической точки зрения это слабо поглощающая и не рассеивающая свет среда. В плазме крови часто находятся вирусы гепатита, спида. Вирусы вообще легко убить УФ-излучением < 300 нм. Это излучение повреждает ДНК внутри вируса, и вирус погибает. Однако оно же повреждает многие белки и аминокислоты, находящиеся в плазме крови. Поэтому плазму крови вначале замораживают и облучают УФ-излучением в замороженном виде. Тогда ДНК внутри вирусов повреждаются, а белки и аминокислоты – нет. Этот метод достаточно громоздкий. Заманчивым является использование ФДТ для инактивации вирусов в плазме крови. Фотосенсибилизатор, используемый для этих целей, должен быть не растворим в воде, чтобы после сеанса его можно было легко удалить из кюветы.

**Используемые фотосенсибилизаторы.** Фотосенсибилизаторы, используемые в ФДТ, должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) высокая селективность накопления пораженными клетками по сравнению с нормальными;
- 2) высокий коэффициент поглощения в заданной спектральной области (600...900 нм), являющейся «окном прозрачности» биологических тканей;

- 3) простота и дешевизна в изготовлении;
- 4) малая токсичность;
- 5) устойчивость при хранении;
- 6) максимальное выведение из организма после проведения сеанса ФДТ.

Первым фотосенсибилизатором, проверенным в клинических условиях, были производные гематопорфирина (HpD), представляющие собой сложную смесь порфиринов. Очищенная форма этого препарата получила название Фотофрин. Используются его аналоги Фотосан (Германия) и Фотогем (Россия). Все они относятся к сенсибилизаторам первого поколения и обладают сходными физико-химическими свойствами. Фотосенсибилизаторы второго поколения включают производные порфирина, хлорина, бензопорфирина, фталоцианины, нафталоцианины, пурпурин и бактериохлорины, находящиеся в настоящее время на разных стадиях клинических испытаний. Эти препараты отличает большая фотохимическая активность. Если для сенсибилизаторов первого поколения рабочий диапазон световых доз составляет примерно  $300\dots600\text{ Дж}/\text{см}^2$ , то для сенсибилизаторов второго поколения он равен  $10\dots300\text{ Дж}/\text{см}^2$ . Соответственно, ниже и необходимые концентрации препарата, составляющие от нескольких микрограмм до долей микрограмма на килограмм массы тела.

В последние годы исследуется возможность использования в качестве фотосенсибилизаторов фуллеренов. (В молекуле фуллерена атомы углерода расположены в вершинах правильных пятиугольников или шестиугольников, покрывающих поверхность сферы или сферида.) Фуллерены способны генерировать синглетный кислород с квантовым выходом, близким к единице. Кроме того, константа тушения синглетного кислорода фуллереном (скорость реакции (5.6) на несколько порядков меньше аналогичной константы для большинства красителей-фотосенсибилизаторов). Это дает возможность наработки большего количества синглетного кислорода с помощью фуллеренов. В отличие от большинства красителей, они практически безвредны (хотя имеют свойство накапливаться в печени), поэтому нет необходимости их удалять из организма после проведения сеанса ФДТ для лечения онкологических опухолей. Фуллерен нерастворим в воде, поэтому его можно использовать для инактивации вирусов в плазме крови. В настоящее время в ФГУП НПК «ГОИ им. С.И. Вавилова», совместно с НИИ Гриппа ведутся исследования возможности инактивации вирусов в плазме крови. Контакт фуллерена

с плазмой крови обеспечивается разными способами: фуллерен может существовать в плазме крови в виде суспензии, или плазма крови может также пропускаться сквозь твердотельную фуллеренсодержащую мембрану.

### **Список рекомендуемой литературы**

- Байбордин Ю. В. Основы лазерной техники. Киев: Вища школа, 1981.
- Бурнашов М. Н., Филатов Ю. В. Основы лазерной техники: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2000.
- Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н. Лазерная техника и технология, 7 кн., М.: Высш. шк., 1987–1988.
- Дудкин В. И., Пахомов Л. Н. Квантовая электроника. Приборы и их применение. М.: Техносфера, 2006.
- Евтушенко Г. С., Аристов А. А. Лазерные системы в медицине: Учеб. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2003.
- Звелто О. Принципы лазеров. М.: Мир, 1984.
- Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М.: Наука, 1975.
- Технологические лазеры. Справ. в 2 т. / Под ред. Г. А. Абильситова. М: Машиностроение, 1991.
- Фуллерены: фотодинамические процессы и новые подходы в медицине /Л. Б. Пиоторовский, И. М. Белоусова, О. Б. Данилов, О. И. Киселев. СПб.: Роза мира, 2005.

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

### *Обозначения возбужденных состояний молекул*

Каждое состояние электронной оболочки молекулы характеризуется полным орбитальным **L** и спиновым **S** моментами количества движения. В данном пособии рассматриваются молекулы кислорода и фотосенсибилизаторов (красителей).

**Обозначения энергетических уровней молекул красителей.** Молекула красителя – сложная молекула и про орбитальное квантовое число ничего не известно. Имеется только информация о спиновом моменте **S**. В молекуле красителя имеется облако обобществленных  $\pi$ -электронов. На каждой орбите этого облака согласно принципу Паули может находится не более двух электронов, спины которых антипараллельны (спарены). Во внешнем  $\pi$ -облаке красителей – четное число электронов. Поэтому в невозбужденном состоянии на верхнем энергетическом состоянии  $\pi$ -облака находится два электрона, спины которых направлены противоположно. Такое состояние называется синглетным (одиночным), так как его суммарное спиновое число  $S = 0$  и в магнитном поле такой уровень не расщепляется.

ется (мультиплетность состояния  $g = 2S + 1 = 1$ ). На схеме уровней (рис. П.1.) такое состояние обозначается  $S_0$ .

При поглощении фотона один из спаренных электронов переходит на энергетически более высокую орбиту, оставаясь «спаренным» с оставшимся, т. е. сохраняя противоположное ему направление спина. Такое состояние на схеме уровней обозначается  $S_1$ . Это возбужденное синглетное состояние. Схематически этот процесс записать следующим образом (квадратные скобки символизируют молекулярные орбиты):  $S_0[\uparrow\downarrow] + h\nu \rightarrow S_1[\uparrow][\downarrow]$

Возбужденный электрон может изменить первоначальную ориентацию спина на противоположную, т. е. изменить направление своего вращения (такой процесс называют *интерконверсией*). Тогда на верхней орбите появляется электрон, спин которого параллелен оставшемуся на нижней орбите. Суммарное спиновое число такого состояния  $S = 1$ , а его мультиплетность  $g = 2S + 1 = 3$ . Во внешнем магнитном поле такой уровень расщепляется на три подуровня, соответствующие трем квантованным ориентациям суммарного спина двух электронов: 1) по полю, 2) перпендикулярно полю и 3) против поля. Поэтому такой уровень называют триплетным. На рис. П.1 триплетный уровень обозначается  $T_1$ . Схематически процесс интерконверсии можно записать как  $S_1[\uparrow][\downarrow] \rightarrow T_1[\uparrow][\uparrow]$ .

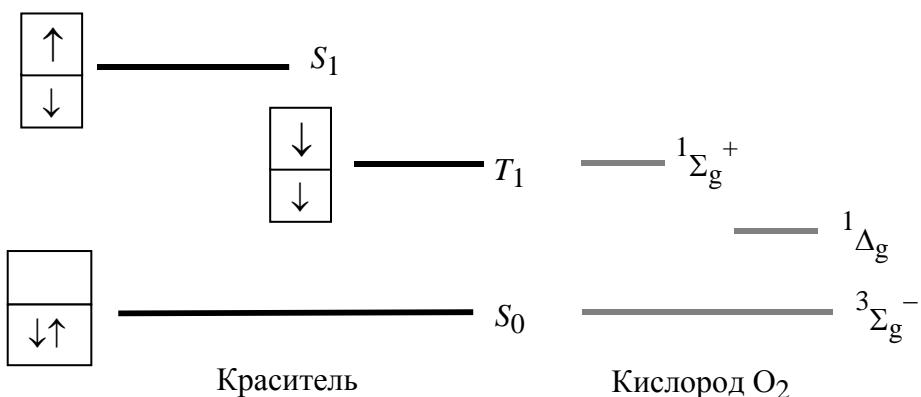


Рис. П.1. Упрощенная схема энергетических уровней молекул красителя и кислорода

Интерконверсия строго запрещена в легких атомах и двухатомных молекулах. В тяжелых молекулах при движении электрона в поле ядер и других электронов магнитный момент спина подвергается воздействию непостоянных магнитных полей других атомов. Такая спин-орбитальная магнитная связь приводит к взаимному возмущению синглетного и триплетного состояний, в результате которого они приобретают «смешанную» синглет-триплетную природу. Поэтому, хотя формально электрон совершает запрещенный синглет-триплетный переход, фактически этот переход совершается между перекрывающимися синглетными волновыми функциями.

**Обозначения энергетических уровней молекулы кислорода.** Ввиду наличия у молекулы кислорода аксиальной симметрии, важное значение имеет проекция полного орбитального момента  $\mathbf{L}$  на это выделенное направление, которое задается величиной соответствующего квантового числа  $L$ . Электронные состояния молекул, которым отвечают

значения  $\Lambda = 0, 1, 2, 3\dots$ , обозначаются символами  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi\dots$ . Электронные состояния двухатомных молекул могут различаться также по свойствам симметрии. В основе этого лежит поведение волновых функций молекулы при операциях симметрии. Для операции отражения в плоскости симметрии, проходящей через ось молекулы, состояния могут быть либо положительными (+), либо отрицательными (-) в зависимости от того, сохраняет или меняет при этом свой знак волновая функция. Этот индекс пишется около символа вверху справа. Молекула кислорода имеет также центр симметрии. Если при отражении в центре симметрии волновая функция сохраняет свой знак, то такое состояние является четным ( $g$ ); если при отражении в центре симметрии волновая функция меняет знак, то такое состояние нечетное ( $u$ ). Таким образом, форма записи выглядит следующим образом  $2g+1 \Lambda_{g(u)}^{-(+)}$ . Например, основное состояние молекулы кислорода, обозначаемое  ${}^3\Sigma_g^-$ , является триплетным, четным и отрицательным.