

Член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛЬРОЗЕ, Е. Б. ГОРДОН,  
Ю. Л. МОСКВИН, А. П. ХАРИТОНОВ

### ФОТОРЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ЛАЗЕРЫ С ТЕРМИЧЕСКИМ ИНИЦИИРОВАНИЕМ

Возможность создания лазеров на электронно-колебательных переходах молекул, образующихся в химической реакции, обсуждалась в ряде публикаций (1-6). В последних работах подробно рассматривается вопрос о фоторекомбинационных лазерах (ф.р.л.), в которых излучающая электронно-возбужденная молекула  $AB^*$  возникает при рекомбинации двух частиц А и В с последующим излучением на колебательный уровень  $\nu$  основного электронного состояния молекулы АВ.

Интерес к ф.р.л. обусловлен: а) возможностью их широкой перестройки по длинам волн; б) в принципе высоким к.п.д.; в) возможностью термического инициирования рабочих смесей (например, за фронтом ударной волны (6)), поскольку, вообще говоря, ф.р.л. менее чувствительны к температуре, чем лазеры и.к. диапазона.

Ниже приведены некоторые простые критерии для возможности существования инверсии и оценки коэффициентов усиления при термическом способе образования рекомбинирующих частиц.

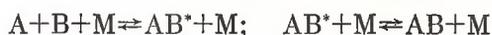
1. Условие существования инверсии для электронно-колебательного перехода. Как уже отмечалось, для получения генерации в ф.р.л. необходима большая скорость образования активных частиц в химической реакции. Конечно, при повышении температуры среды могут быть достигнуты весьма большие скорости химических процессов, однако при этом может исчезнуть инверсия рабочих уровней. Поэтому одной из важнейших характеристик реакций радиационной рекомбинации применительно к проблеме ф.р.л. является предельная температура, при которой инверсия еще достижима. Для нахождения этой величины предположим, подобно (6), что распределение молекул АВ по колебательным уровням близко к бальцмановскому. Тогда из условия квазистационарности концентрации электронно-возбужденных молекул и принципа детального равновесия можно записать

$$[AB^*]/[\hat{A}\hat{B}^*] = a(M, T) [A][B]/[\hat{A}][\hat{B}] + [1 - a(M, T)] [AB]/[\hat{A}\hat{B}], \quad (1)$$

где знаком  $\hat{\quad}$  отмечены термодинамически равновесные концентрации частиц, соответствующие данной температуре и давлению.

Множитель  $a(M, T)$  учитывает вклад процесса рекомбинации в равновесную населенность электронно-возбужденного уровня.

В общем случае величина  $a(M, T)$  определяется детальным механизмом реакции рекомбинации; например, в рамках модели Штерна — Фольмера для реакции рекомбинации А и В с участием третьей частицы М



для  $a(M, T)$  получается выражение  $a = k_{-1}/(k_{-1} + k_2)$ . Если при столкновениях диссоциация из электронно-возбужденного состояния более вероятна,

чем его дезактивация, то  $a \approx 1$ . Условие инверсии уровней, связанных фотопереходом с частотой  $\nu$ , можно записать в виде

$$[\widehat{AB^*}]/[\widehat{AB^*}] \geq \exp\{h\nu/kT\} [\widehat{AB}(\nu)]/[\widehat{AB}(\nu)], \quad (2)$$

или, используя (1), получаем из (2)

$$\exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} \leq a \frac{[A][B]}{[AB]} K_n^{-1} + 1 - a \leq 1 + \frac{[A][B]}{[AB]} K_n^{-1}, \quad (3)$$

где  $K_n = [\widehat{A}][\widehat{B}]/[\widehat{AB}]$  — константа химического равновесия в брутто-реакции  $A+B \rightleftharpoons AB$  для данной температуры.

С целью повышения коэффициента усиления естественно использовать смеси, в которых одна из частиц (А) стабильна и ее концентрация сравнима с полной концентрацией частиц М, а активная частица (радикал или атом) получается в результате химической реакции. При этом в условиях термического инициирования молекулы АВ образуются не только в процессе рекомбинации А и В, но и в параллельно идущих молекулярных реакциях, скорости которых обычно сравнимы со скоростью наработки частиц В. В этом случае для заданной граничной частоты генерации  $\nu_{\text{пред}}$  из соотношения (3) можно оценить температурный предел  $T_{\text{пред}}$  существования инверсии. Действительно, константу равновесия можно представить зависимостью  $K_n = K_n^{(0)} \exp\{-E_{\text{дисс}}/kT\}$  ( $E_{\text{дисс}}$  — энергия диссоциации молекулы АВ) и из (3) следует

$$T < T_{\text{пред}} \approx (E_{\text{дисс}} - h\nu) / k \ln(K_n^{(0)} M^{-1}). \quad (4)$$

Рассмотрим хорошо изученные реакции рекомбинации с участием атомов кислорода. В этом случае предэкспоненциальный множитель константы равновесия  $K_n^{(0)} \approx 0,4 \cdot 10^{26}$ ,  $0,6 \cdot 10^{26}$ ,  $1 \cdot 10^{26}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) соответственно для  $\text{NO}+\text{O}$ ,  $\text{SO}+\text{O}$ ,  $\text{CO}+\text{O}$  (<sup>17</sup>), а частота  $\nu_{\text{max}}$ , соответствующая максимальному коэффициенту усиления (см. рис. 1 и (<sup>13</sup>)), составляет приблизительно величину  $0,5 E_{\text{дисс}}/h$ . Следовательно,

$$T_{\text{пред}} \approx 3 \cdot 10^{-2} \frac{E_{\text{дисс}}}{R} (1 + 0,15 \lg P_n), \quad (5)$$

где  $P_n$  — начальное давление исходной смеси в атм. Для упомянутых выше реакций в интервале  $P_n = 1-10$  атм. из (5) следует

$$(\text{CO}+\text{O}, \text{SO}+\text{O}) T_{\text{пред}} \approx 2000^\circ \text{K}, \quad (\text{NO}+\text{O}) T_{\text{пред}} \approx 1500^\circ \text{K}.$$

Довольно низкие значения предельной температуры являются следствием накопления конечного продукта в параллельных молекулярных реакциях. Для каждой конкретной системы эти реакции специфичны, но они всегда имеют место и их скорости велики.

Так, например, в работе (<sup>6</sup>) предлагается использовать в качестве рабочих смеси  $\text{N}_2\text{O}+\text{CO}$  и  $\text{N}_2\text{O}+\text{NO}$  при температуре  $3500^\circ \text{K}$ . Если принять во внимание наряду с процессом распада  $\text{N}_2\text{O}$

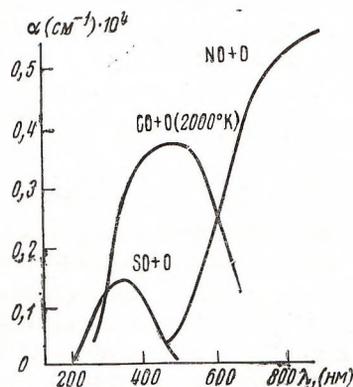
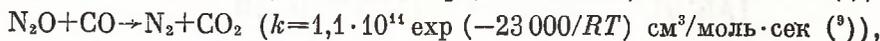


Рис. 1. Зависимость предельного коэффициента усиления  $\alpha_{\text{max}}$  от длины волны

молекулярные реакции, протекающие в этих системах,



то из соотношения (3) следует, что инверсия при рассмотренных условиях не имеет места.

2. Предельный коэффициент усиления света в ф.р.л. с термическим иницированием. Для коэффициента усиления света  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) справедливо соотношение

$$\alpha(\nu) = \sum_{\nu} \sigma_{\nu}(\nu) \left\{ \frac{Z_{\nu}}{Z^*} \text{AB}^* - \text{AB}(\nu) \right\}, \quad (6)$$

где  $Z^*$  и  $Z_{\nu}$  — статистические веса соответственно электронно-возбужденного и колебательного уровней  $\nu$  молекулы  $\text{AB}$ ;  $\sigma_{\nu}(\nu)$  — сечение поглощения для фотоперехода  $\text{AB}(\nu) \rightarrow \text{AB}^*$  и суммирование производится по всем колебательным уровням, дающим вклад по частоте  $\nu$ . Используя (1), получаем из (6):

$$\alpha = \sum_{\nu} \sigma_{\nu}^{\text{эфф}} \left\{ a[\text{A}][\text{B}]K_n^{-1} \exp\left\{-\frac{h\nu}{kT}\right\} - [\text{AB}] \right\}, \quad (7)$$

где  $\sigma_{\nu}^{\text{эфф}} = \sigma_{\nu}[\widehat{\text{AB}}(\nu)]/[\widehat{\text{AB}}]$ .

Выражение для коэффициента усиления, аналогичное (7) (без множителя  $a$ ), было получено ранее в (<sup>4-5</sup>), но нужно подчеркнуть, что величина  $\sigma_{\nu}^{\text{эфф}}$  не является сечением поглощения в обычном смысле, а представляет собой эффективное сечение поглощения для фотоперехода  $\text{AB}(\nu) \rightarrow \text{AB}^*$  в пересчете на полную концентрацию частиц  $\widehat{\text{AB}}$ . Для достаточно высоких колебательных уровней, по отношению к которым электронно-возбужденный уровень может быть заселен инверсно, экспериментальные значения сечения поглощения отсутствуют. Поэтому удобно выразить  $\sigma_{\nu}(\nu)$  через известные характеристики излучения при реакции рекомбинации, поскольку они взаимосвязаны принципом детального равновесия.

Действительно, для  $\sigma_{\nu}(\nu)$  имеем соотношение

$$\frac{Z_{\nu}}{Z^*} \sigma_{\nu}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} A_{\nu} g_{\nu}(\nu), \quad (8)$$

где  $A_{\nu}$  — коэффициент Эйнштейна, а функция  $g_{\nu}(\nu)$  характеризует форму линии излучения ( $\int_0^{\infty} g_{\nu}(\nu) d\nu = 1$ ). Из экспериментов по хемилюминесценции известны спектр излучения  $I(\lambda)$  и константа скорости радиационной рекомбинации  $k_r$ ,

$$k_r[\text{A}][\text{B}] = [\text{AB}^*] \sum_{\nu} A_{\nu}. \quad (9)$$

Для нормированной спектральной плотности хемилюминесценции имеем

$$\begin{aligned} I(\lambda) / \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda &= \sum A_{\nu} g_{\nu}(\nu) |d\nu/d\lambda| / \sum A_{\nu} = \\ &= \frac{8\pi c}{\lambda^4} \sum \frac{Z_{\nu}}{Z^*} \sigma_{\nu}(\nu) / \sum A_{\nu}. \end{aligned} \quad (10)$$

Подставив (9), (10) в выражение (6), получаем

$$\alpha = \frac{\lambda^4}{8\pi c} \frac{I(\lambda)}{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda} k_r \{ [\text{A}][\text{B}] - [[\text{A}][\text{B}]]_{\text{пор}} \}, \quad (11)$$

где пороговое значение произведения концентраций равно

$$[[A][B]]_{\text{пор}} = k_{\tau}^{-1} \sum A_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{Z} [AB]. \quad (12)$$

Максимальный коэффициент усиления  $\alpha_{\text{max}}$  реализуется в случае, когда реакция рекомбинации является единственным процессом гибели частиц В. Тогда скорость их образования  $W_{\text{в}} \approx k_{\text{рек}} [A][B]M$ . С другой стороны,  $W_{\text{в}} \approx M/\tau_{\text{р}}$ , где  $\tau_{\text{р}}$  — время протекания химической реакции. Для получения генерации необходимо, чтобы ширина зоны реакции превышала размер неоднородностей фронта волны инициирования; так для случая ударной волны  $\tau_{\text{р}} \gg \Delta/v \cdot \rho_1/\rho_0$ , где  $v$  — скорость волны,  $\rho_1/\rho_0$  — степень сжатия за фронтом;  $\Delta$  — неоднородность фронта. При  $\Delta = 2$  мм,  $\rho_1/\rho_0 = 10$ ,  $v = 2$  км/сек получаем  $\tau_{\text{р}} \gg 10^{-5}$  сек. Из приведенного следует, что величина

$$[A][B] \ll k_{\text{рек}}^{-1} \cdot \tau_{\text{р}}^{-1} \text{ и}$$

$$\alpha_{\text{max}} \approx \frac{\lambda^4}{8\pi c} \frac{I(\lambda)}{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda} \frac{k_{\tau}}{k_{\text{рек}}} \tau_{\text{р}}^{-1}. \quad (13)$$

На основании (13) были вычислены  $\alpha_{\text{max}}(\lambda)$  в зависимости от длины волны для реакций  $\text{SO} + \text{O}$ ,  $\text{NO} + \text{O}$ ,  $\text{CO} + \text{O}$  (при расчете полагалось  $\tau_{\text{р}} = 10^{-5}$  сек). Спектры и константы соответствующих процессов взяты из работ (9-16). Полученные кривые представлены на рис. 1.

Нужно отметить, что даже при оптимальных условиях проведения химического процесса (состав, давление, температура) для рассмотренных систем  $\text{SO} + \text{O}$ ,  $\text{CO} + \text{O}$  и  $\text{NO} + \text{O}$  коэффициенты усиления чрезвычайно низки, на практике очень трудно получить генерацию в системе с  $\alpha < 5 \cdot 10 \text{ см}^{-1}$ , да еще в присутствии мощных ударных волн.

Близкие к оптимальным скорости протекания химической реакции могут быть получены (если в качестве донора атомов кислорода используется молекула  $\text{N}_2\text{O}$ ) лишь при температурах вблизи  $2000^\circ$ . В сочетании с фактом существования предельной температуры это обстоятельство не позволяет достичь высокого химического к.п.д. в рассматриваемых системах, поскольку саморазогрев смеси в процессе химической реакции не должен превышать нескольких сотен градусов, а разбавление ее инертными газами приводит к уменьшению коэффициента усиления.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
21 IX 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. A. Yang, J. Chem. Phys., v. 40, № 7, 1848 (1964). <sup>2</sup> С. И. Пекар, ДАН, т. 187, № 3, 555 (1969). <sup>3</sup> В. А. Кочелап, С. И. Пекар, ЖЭТФ, т. 58, 854 (1970). <sup>4</sup> С. И. Пекар, В. А. Кочелап, ДАН, т. 196, 808 (1971). <sup>5</sup> А. Н. Ораевский, ЖЭТФ, т. 59, 1566 (1970). <sup>6</sup> А. С. Башкин, А. Н. Ораевский, Квантовая электроника, № 1 (13), 5 (1973). <sup>7</sup> H. A. Olschewski, J. Troe, H. G. Wagner, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., v. 70, 450 (1966). <sup>8</sup> А. А. Борисов, А. А. Озурьев, Г. И. Скачков, Кинетика и катализ, т. 14, 294 (1973). <sup>9</sup> M. C. Zyn, S. H. Bayer, J. Chem. Phys., v. 50, 3377 (1969). <sup>10</sup> N. Cohen, R. W. F. Gross, J. Chem. Phys., v. 50, 3119 (1969). <sup>11</sup> B. F. Myers, E. R. Bartle, J. Chem. Phys., v. 47, 1783 (1967). <sup>12</sup> B. P. Levitt, J. Chem. Phys., v. 42, 1038 (1965). <sup>13</sup> R. A. Hartunian, W. P. Tompson, E. W. Hewitt, J. Chem. Phys., v. 44, 1765 (1966). <sup>14</sup> A. Sharma, J. P. Padur, P. Warneck, J. Phys. Chem., v. 71, 1602 (1967). <sup>15</sup> C. J. Halstead, B. A. Trush, Proc. Roy. Soc. A, v. 295, 363 (1966). <sup>16</sup> F. Kaufman, N. J. Gerri, R. E. Bowman, J. Chem. Phys., v. 25, 106 (1956). <sup>17</sup> Справочник химика, под ред. Б. Никольского, т. 3, Л.- М., 1964.