

Академик АН УССР С. И. ПЕКАР, В. А. КОЧЕЛАП

СООТНОШЕНИЯ ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ СТИМУЛИРОВАННОЙ
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К ХИМИЧЕСКИМ
ЛАЗЕРАМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Под химическими лазерами высокого давления понимаются лазеры, в которых стимулированный фотопереход совершается в паре столкнувшихся молекул (радикалов) и совпадает с элементарным актом химической реакции между этими молекулами (1). Теория таких лазеров была разработана в последующих работах (2-5), в которых для вычисления коэффициента усиления света необходимо было знать электронные волновые функции молекул, матричные элементы дипольного момента фотоперехода и потенциальные энергии взаимодействия сближающихся молекул в различных электронных состояниях. Поскольку эти данные пока известны для небольшого числа простейших молекул и недостаточно точно, в указанных работах удалось установить лишь некоторые общие закономерности и сделать приближенные оценки.

В настоящей работе предлагается квазитермодинамический метод расчета коэффициента усиления света и критерий инверсной заселенности, не требующие знания вышеупомянутых параметров реагирующих молекул. Вместо них необходимо знать константу химического равновесия для рассматриваемой химической реакции, протекающей термическим путем, а также коэффициент поглощения света продуктами этой реакции. Последний измеряется сравнительно просто и в настоящее время уже известен для многих газов. Таким образом, предлагаемый метод позволит определить коэффициент усиления света и критерий инверсной заселенности с большей точностью и для широкого круга веществ.

Ниже рассматриваются радиационные химические реакции рекомбинации, замещения и обмена в газах.

1. Реакция радиационной рекомбинации. Рассмотрим тепловое равновесие в реакции $A + B = AB + \left\{ \frac{h\nu}{Q} \right\}$, где A и B — молекулы, атомы или радикалы. Предполагается, что прямая реакция экзотермична и протекает двумя путями: радиационно с излучением фотона $h\nu$ и термически с выделением теплоты Q . Парциальные давления газов A , B и AB будем обозначать p_A , p_B и p_{AB} и выражать в атмосферах. В радиационной реакции могут быть существенны столкновения с молекулами постороннего газа M , который не участвует в химическом превращении. Его давление обозначим p_M . Пусть $q(\omega)$ см⁻³ обозначает концентрацию фотонов в определенной моде зеркального резонатора, обладающей частотой ω , а V — объем этого резонатора. Эти же величины в состоянии теплового равновесия будем отмечать чертой сверху.

Согласно принципу детального равновесия, в термодинамически равновесной системе число переходов каждого типа в единицу времени одинаково в прямом и обратном направлении. В частности, в определенной моде ω число поглощенных фотонов в единице объема в секунду равно числу излученных фотонов, т. е.

$$\mu(\omega, T, p_M) \bar{p}_{AB} \bar{q}(\omega) c = k(\omega, T, p_M) \bar{p}_A \bar{p}_B [1 + V \bar{q}(\omega)]. \quad (1)$$

Здесь μ см⁻¹·атм⁻¹ — отнесенный к единице давления коэффициент поглощения света в газе АВ, в присутствии газа М, c — скорость света, k см⁻³·атм⁻²·сек⁻¹ — константа скорости спонтанной радиационной рекомбинации с излучением света в данную моду; в биноме в правой части (1) член $V\bar{q}$ соответствует стимулированным фотопереходам.

При тепловом равновесии, согласно распределению Планка для фотонов, $V\bar{q} = [e^{h\nu/T} - 1]^{-1}$. На основании закона действующих масс

$$\bar{p}_A \bar{p}_B / \bar{p}_{AB} = K_p(T), \quad (2)$$

где K_p — константа химического равновесия в атмосферах, известная для многих газов (6). Из (1) (2) получается соотношение Эйнштейна для стимулированной хемилюминесценции

$$k(\omega, T, p_M) = \\ = c\mu(\omega, T, p_M) e^{-h\nu/T} / VK_p(T), \quad (3)$$

выражающее k через μ .

Выражение (3) для k остается справедливым и при отсутствии теплового равновесия в системе в целом, например, если $p_{AB} = 0$. Однако необходимо, чтобы заселенность исходного уровня при излучающем фотопереходе была связана с произведением $p_A p_B$ точно так же, как и при тепловом равновесии. Так, если излучение происходит из диссоциированного состояния молекулы АВ (непрерывный спектр относительно движения А и В), то необходимо, чтобы скорость радиационной стимулированной рекомбинации была не так велика, чтобы создать дефицит пар А и В с энергией относительного движения, требуемой для рассматриваемого фотоперехода.

Радиационная рекомбинация возможна и при процессе, обратном преддиссоциации (см. фотопереход $s \rightarrow t$ на рис. 1). $U(r)$ — электронный терм системы АВ, r — конфигурация ядер в ней. Кривые a , b и c соответствуют разным электронным состояниям. Пусть А и В сближаются, находясь в состоянии b и обладая энергией взаимного движения E_s . В точке пересечения термов O может произойти электронный переход $b \rightarrow c$ и система окажется в связанном состоянии на колебательном уровне s потенциальной ямы c , совершая затем стимулированный фотопереход $s \rightarrow t$. Для такой люминесценции формула (3) будет тоже справедлива, если заселенность колебательного уровня s будет в тепловом равновесии с диссоциированными состояниями А + В, ибо эта заселенность будет пропорциональна $p_A p_B$.

Наконец, формула (3) будет справедлива и в том случае, если фотопереход $s' \rightarrow t'$ совершается с колебательного уровня потенциальной ямы b , (куда система попадает в результате тройного столкновения), если только этот уровень находится в тепловом равновесии с диссоциированными состояниями А + В.

Количественный критерий применимости формулы (3) для всех перечисленных случаев будет дан в приложении.

Может оказаться, что данная частота ω излучается не одним, а несколькими фотопереходами с различных исходных уровней. Если только часть этих уровней находится в тепловом равновесии с диссоциированными состояниями, соотношение (3) справедливо только для парциальных μ' и k' , описывающих соответствующую часть фотопереходов. Эту часть в некоторых случаях можно выделить из μ , умножив μ на квантовый выход фотодиссоциации при поглощении.

Зная μ и k , нетрудно выразить коэффициент усиления света α в смеси

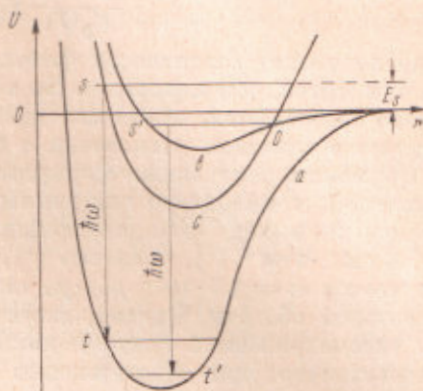


Рис. 1

реагирующих газов

$$\alpha(\omega, T) = \mu(\omega, T, p_M) \left[\frac{e^{-h\omega/T}}{K_p(T)} p_A p_B - p_{AB} \right]. \quad (4)$$

Здесь первый член правой части представляет усиление света стимулированной хемилюминесценцией, а второй — поглощение света продуктами химической реакции. При этом предполагалось, что большинство образующихся молекул АВ успевают термализоваться.

Из (4) получается критерий инверсной заселенности реагирующей смеси газов

$$\frac{e^{-h\omega/T}}{K_p(T)} p_A p_B > p_{AB}. \quad (5)$$

Сюда не входят вероятности фотопереходов. Для данной реакции критерий тем мягче, чем меньше ω . Но в действительности уменьшение ω ограничено требованием, чтобы исходное состояние излучающего перехода оставалось в тепловом равновесии с диссоциированными состояниями.

Применим полученные формулы к реакции $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2 + h\omega$ при комнатной температуре для длины волны света 4047 Å. В этом случае квантовый выход фотодиссоциации NO_2 на NO и O порядка 1, а $\mu = 7,6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (7). Согласно (6), $K_p = 1,73 \cdot 10^{-17}$ атм. По формуле (4) получается $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4} p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}} \text{ см}^{-1}$. Выбранная длина волны лежит в фиолетовой области. Однако, известно, что спонтанная хемилюминесценция рассматриваемой реакции наиболее интенсивна в зеленой области. Следовательно, при продвижении в длинноволновую сторону, следует ожидать увеличения α .

Для реакции $\text{J} + \text{Cl} = \text{JCl} + h\omega$ при комнатной температуре, для длины волны света 6000 Å, $\mu = 0,475 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, а квантовый выход равен 1 (8). Согласно (6), $K_p = 1,69 \cdot 10^{-32}$ атм. По формуле (4) получается $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-4} p_{\text{J}} \cdot p_{\text{Cl}} \text{ см}^{-1}$. Соответствующий излучающий переход ${}^3\Pi_1 \rightarrow {}^1\Sigma^+$ в большой мере запрещен.

2. Радиационная реакция замещения и обмена. Для экзотермической реакции $\text{AB} + \text{C} = \text{AC} + \text{B} + \left\{ \frac{h\omega}{Q} \right.$ при тепловом равновесии, вместо (1) получается

$$a(\omega, T, p_M) \bar{p}_{\text{AB}} \bar{p}_{\text{BC}} \bar{q}(\omega) = k(\omega, T, p_M) \bar{p}_{\text{AB}} \bar{p}_{\text{C}} [1 + V\bar{q}(\omega)]. \quad (6)$$

Здесь левая часть представляет число поглощенных в единице объема в секунду фотонов в определенной моде ω парами контактирующих молекул AC и B; a — коэффициент такого поглощения света при $p_{\text{AC}} = p_{\text{B}} = 1$ атм. Из (6)

$$k = \frac{ac}{KV} e^{-h\omega/T}, \quad (7)$$

где $K(T) = \bar{p}_{\text{AB}} \bar{p}_{\text{C}} / \bar{p}_{\text{AC}} / \bar{p}_{\text{B}}$ — константа химического равновесия. Коэффициент усиления света и критерий инверсной заселенности имеют вид

$$\alpha = a [K^{-1} e^{-h\omega/T} p_{\text{AB}} p_{\text{C}} - p_{\text{AC}} p_{\text{B}}], \quad (8)$$

$$K^{-1} e^{-h\omega/T} p_{\text{AB}} p_{\text{C}} > p_{\text{AC}} p_{\text{B}}. \quad (9)$$

При парциальных давлениях исходных газов порядка 1 атм, критерий (9) является значительно более мягким, чем (5).

Таким образом, измерив экспериментально α , можно определить k и a . α необходимо измерять весьма чувствительными методами, так как из (8) следует, что очень малым α соответствуют значительные a .

Для реакции обмена получаются формулы, совершенно аналогичные (6) — (9).

Приложение

Критерий сохранения равновесной заселенности исходного уровня при стимулированных фотопереходах. Если фотопереходы происходят из диссоциированного состояния молеку-

лы АВ, то при этом выбывают атомы А, обладающие строго определенной относительной кинетической энергией по отношению к атомам В. Но последние обладают всевозможными кинетическими энергиями в пределах области T . Поэтому опустошается область абсолютных кинетических энергий атомов А порядка T . Скорость этого опустошения должна быть меньше, чем при газокинетических столкновениях. Соответствующий критерий имеет вид

$$\tau k p_B V T q \ll 1. \quad (10)$$

Здесь τ — время свободного пробега атома А.

Если стимулированное излучение происходит при процессе, обратном преддиссоциации, то критерий сохранения равновесной заселенности колебательного уровня s имеет вид

$$k V q \ll \left(\frac{2h^2}{m} \right)^{3/2} \frac{\omega_s w_s \sqrt{\pi}}{T^{3/2} g_A g_B} g_C (2l + 1) e^{-E_s/T}. \quad (11)$$

Здесь m — приведенная масса атомов А и В, g_A , g_B и g_C — кратности вырождения электронных состояний атомов А, В и молекулы АВ в состоянии С, l — азимутальное квантовое число вращения молекулы, ω_s — частота колебаний молекулы в состоянии s , w_s — вероятность перехода $c \rightarrow b$ при одном кросе в точке O (рис. 1).

Если излучение совершается с уровня $E_s' < 0$ (рис. 1) и самым медленным этапом в процессе восстановления заселенности уровня s' является тепловая рекомбинация А и В (с участием третьего тела), то искомым критерием будет условие, чтобы число необходимых тройных столкновений в единице объема в секунду значительно превышало $k p_A p_B V q$.

Институт полупроводников
Академии наук УССР
Киев

Поступило
28 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Пекар, ДАН, 187, 555 (1969). ² В. А. Кочелап, С. И. Пекар, ЖЭТФ, 58, 854 (1970). ³ В. А. Кочелап, Укр. физ. журн., 15, 1001 (1970). ⁴ В. А. Кочелап, С. И. Пекар, Укр. физ. журн., 15, 1057 (1970). ⁵ В. А. Кочелап, Укр. физ. журн., 15, 1237 (1970). ⁶ Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 2, под ред. В. П. Глушко, Изд. АН СССР, 1962. ⁷ Дж. Кальверт, Дж. Питс, Фотохимия, М., 1968, стр. 174. ⁸ D. I. Seery, D. Britton, J. Phys. Chem., 68, 2263 (1964).