

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕНЕРАЦИИ ПРИ ИНДУЦИРОВАННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯМИ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

О.Б.Запольский, В.И.Игошин, А.Н.Ораевский

Предложено использовать молекулярный кислород в качестве источника излучения мощных ультракоротких световых импульсов при возбуждении его в синглетное состояние неодимовым лазером, работающим в режиме свободной генерации

Синглетный молекулярный кислород $O_2\ ^1\Delta_g$, $O_2\ ^1\Sigma_g^+$ является в настоящее время объектом широких исследований [1]. Интерес к синглетному кислороду вызван главным образом тем, что благодаря высокой химической активности и большому времени жизни синглетный кислород может играть важную роль во многих физических, химических и биологических процессах. Предпринятый в настоящей статье анализ показывает, что синглетный кислород может служить емким накопителем энергии с возможностью когерентного излучения запасенной энергии в коротком импульсе. Основное состояние молекулы $O_2 - ^3\Sigma_g^-$, поэтому электрические дипольные переходы из $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ в него запрещены. Соответственно радиационные времена жизни этих состояний – 45 мин и 7,1 сек. Межмолекулярное взаимодействие снимает запрет на излучение и у кислорода наблюдаются так называемые кооперативные оптические переходы [1], интенсивность которых значительно выше и определяется числом столкновений в единицу времени. Переход в димере O_2O_2

$$[(^1\Delta_g, v=1)(^3\Sigma_g^-)] \leftarrow [(^3\Sigma_g^-, v=1)(^3\Sigma_g^-)], \quad \lambda = 1,06 \text{ мкм} \quad (1)$$

находится в резонансе с излучением лазера на стекле с Nd^{3+} ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$). Это обстоятельство дает возможность образования значительных концентраций $O_2\ ^1\Delta_g$ в газовой, а также в жидкой и твердой фазах. При возбуждении кислорода в синглетное состояние может возникать инверсия населенностей по различным электронно-колебательным переходам. Рассмотрим, например переходы

$$^1[(^1\Delta_g)(^1\Delta_g)] \rightarrow ^1[(^3\Sigma_g^-, v=1)(^3\Sigma_g^-)], \quad \lambda = 0,703 \text{ мкм}, \quad (2)$$

$$^3[(^1\Delta_g)(^3\Sigma_g^-)] \rightarrow ^3[(^3\Sigma_g^-, v=1)(^3\Sigma_g^-)], \quad \lambda = 1,58 \text{ мкм}, \quad (3)$$

для которых возникновение инверсии облегчается слабой заселенностью конечного состояния перехода при обычных температурах. Не исключена

возможность инверсного возбуждения и более коротковолновых переходов

$$^1[(^1\Delta_g)(^1\Delta_g)] \rightarrow ^1[(^3\Sigma_g^-)(^3\Sigma_g^-)], \quad \lambda = 0,634 \text{ мкм},$$

$$^3[(^1\Delta_g)(^3\Sigma_g^-)] \rightarrow ^3[(^3\Sigma_g^-)(^3\Sigma_g^-)], \quad \lambda = 1,27 \text{ мкм},$$

если конечное состояние этих переходов отстоит по энергии на величину, большую kT относительно энергии удаленных молекул.

Оценим необходимый уровень энергии и мощности накачки для реализации достаточно высоких коэффициентов усиления по переходам (2) и (3). Коэффициент усиления световой волны равен

$$\alpha = \frac{c^2}{8\pi^2\nu^2\Delta\nu} \begin{cases} k_2 N_{O_2^+}^2 & \text{для перехода (2),} \\ k_3 N_{O_2^+} N_{O_2} & \text{для перехода (3),} \end{cases} \quad (4)$$

где k_2 , k_3 — константы скорости излучения для переходов (2), (3) соответственно, $N_{O_2^+}$ и N_{O_2} — концентрации $O_2^+ ^1\Delta_g$ и $O_2 ^3\Sigma_g^-$. Энергия вспышки неодимового лазера эффективно поглотится в кислороде на длине $1/\kappa$, где κ — коэффициент поглощения на данной частоте, и концентрация $O_2 ^1\Delta_g$ в области поглощения будет такова

$$N_{O_2^+} \approx E\kappa/\epsilon S, \quad (5)$$

где E — энергия вспышки, ϵ — энергия кванта, S — площадь поперечного сечения пучка. Мы пренебрегаем столкновительной релаксацией, так как исходя из константы скорости релаксации $O_2 ^1\Delta_g$, равной $2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$ [2], нетрудно оценить, что длительность вспышки составляющая несколько десятков мксек , заметно меньше времени релаксации вплоть до 200 атм . Подставляя (5) в (4) и учитывая, что $\kappa \approx 10^{-6} p^2$ [3], где p — давление, получим для перехода (2)

$$\alpha = \frac{c^2 k_2}{8\pi^2\nu^2\Delta\nu} \left(\frac{E 10^{-6} p^2}{\epsilon S} \right)^2. \quad (6)$$

Согласно измерениям [4–6] $k_2 = 2,7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$, $\Delta\nu = 10^{-2} \nu$ [1] и для неодимового лазера $\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Таким образом, в соответствии с (6), если для накачки использовать лазер с потоком энергии $1,3 \cdot 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ за импульс, то в кислороде под давлением 200 атм можно получить при переходе (2) коэффициент усиления, равный 10^{-3} см^{-1} . Поскольку диссипативные процессы не эффективны, можно ожидать высокого коэффициента преобразования. Эффективная длина поглощения в этом случае $\sim 25 \text{ см}$.

Обратимся к анализу перехода (3). Так как константа скорости излучения при переходе (3) точно не известна, воспользуемся данными

по поглощению. Коэффициент поглощения κ можно выразить через сечение излучения σ_{ul} следующим образом

$$\kappa = \sigma_{ul} \frac{g_u}{g_l} N_l = \sigma_{ul} \frac{g_u}{g_l} V N_{O_2}^2,$$

где индексы u и l относятся к верхнему и нижнему уровням соответственно, g_u , g_l — статистические веса уровней, N_l — концентрация поглощающих димеров, V — множитель порядка объема молекулы. В то же время коэффициент усиления α равен

$$\alpha = \sigma_{ul} N_u = \sigma_{ul} V N_{O_2}^* N_{O_2},$$

где N_u — концентрация излучающих димеров. Примем для оценок, что множитель V одинаков для процессов поглощения и излучения и что сечения поглощения для переходов (1) и (3) приблизительно равны [1]. Тогда

$$\alpha = \kappa \frac{g_l}{g_u} \frac{N_{O_2}^*}{N - N_{O_2}^*}, \quad (7)$$

где N — суммарная концентрация молекул. Из (5) и (7) следует, что для достижения заданного коэффициента усиления необходим поток энергии в импульсе, равный

$$W = \frac{E}{S} = N \epsilon / [\kappa (g_l / \alpha g_u + 1)]. \quad (8)$$

Используя приведенные выше данные найдем, что для реализации в сжатом до 200 атм O_2 коэффициента усиления при переходе (3) $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ необходимая величина W составит $700 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, т. е. примерно на порядок величины ниже, чем для перехода (2). Ширина спектра люминесценции рассмотренных переходов $\sim 100 \text{ \AA}$, что позволяет формировать пикосекундные световые импульсы.

Лазер на неодимовом стекле — одна из наиболее широко используемых систем для проведения экспериментов по лазерному термоядерному синтезу [7]. КПД таких лазеров, работающих в режиме коротких импульсов наносекундного диапазона, сравнительно мал. В режиме свободной генерации (длительность импульса 10^{-4} сек и более) КПД неодимового лазера на порядок величины выше. Поэтому накопление энергии в молекулярном кислороде за счет накачки его лазерами, работающими в режиме свободной генерации, а затем излучение этой энергии в режиме короткого импульса делает возможным повышение общего КПД системы и достижение необходимых уровней энергии более простыми средствами.

Авторы признательны Н. Г. Басову за поддержку работы и полезное обсуждение.

Литература

- [1] M.Kasha, A.U.Khan. Ann. N.Y.Acad. Sci., 171, 5, 1970.
 - [2] F.D.Findlay, D.R.Snelling. J. Chem. Phys., 55, 545, 1971.
 - [3] J.Parker, D.Ritke. J. Chem. Phys., 59, 3713, 1973.
 - [4] A.M.Falick, B.H.Mahan. J. Chem. Phys., 47, 4778, 1967.
 - [5] E.W.Gray, E.A.Ogryzlo. Chem. Phys. Lett., 3, 658, 1969.
 - [6] R.G.Derwent, B.A.Thrush. Trans. Faraday Soc., 67, 2036, 1971.
 - [7] Н.Г.Басов, О.Н.Крохин, Г.В.Склизков, С.И.Федотов. Труды ФИАН, 76, 146, 1974.
-