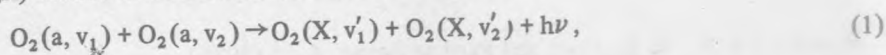


МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ СВЕТА НА ДИМОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДАХ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

А.Н. Дворянкин

Предложена модель, объясняющая наблюдаемое в экспериментах усиление света видимого диапазона на димольных переходах синглетного кислорода. Сделана оценка коэффициента усиления.

Димольным излучением (ДИ) синглетного кислорода называют процесс



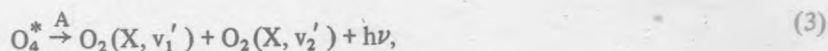
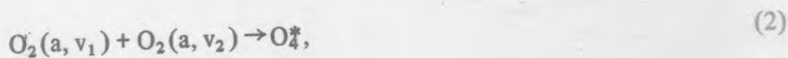
в котором при столкновении двух электронно-возбужденных (ЭВ) молекул $\text{O}_2(a^1 \Delta_g)$ происходит кооперативное излучение одного кванта света, имеющего энергию, близкую к суммарной энергии электронного возбуждения двух сталкивающихся молекул $\text{O}_2(a)$. Длина волны излучения зависит от разности энергий колебательного возбуждения продуктов реакции (1) и реагентов $\gamma = \nu'_1 + \nu'_2 - (\nu_1 + \nu_2)$ (рис. 1).

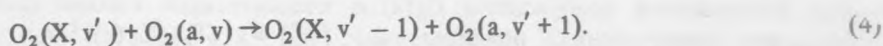
Несмотря на то, что этот процесс известен более пятидесяти лет [1] и подробно изучался [2-4], механизм его до конца не понят. Особый интерес ДИ вызывает после сообщения [5-7] о наблюдении усиления и генерации излучения видимого диапазона $\lambda \approx 705$ нм на димольных переходах синглетного кислорода.

Константа скорости процесса (1) при столкновении колебательно-невозбужденных молекул $\text{O}_2(a)$ крайне мала ($k = 5 \cdot 10^{-23}$ см³/с) и не может объяснить интенсивное ДИ и усиление света, о которых сообщалось в [5-7]. Предложенная в [5, 6] модель образования комплекса O_4^* за счет трехчастичных столкновений $\text{O}_2(a) + \text{O}_2(a) + \text{M} \rightarrow \text{O}_4^* + \text{M}$ так же не может быть признана удовлетворительной, так как не объясняет почему этот процесс не наблюдается в потоке $\text{O}_2(a)$ в обычных условиях.

В работе [8] наблюдаемое излучение приписывается молекуле ICl , но в [7] оно наблюдалось в отсутствии йода.

В данной работе предложена модель образования электронно-возбужденного комплекса O_4^* при столкновении колебательно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a, \nu > 0)$. Эта модель удовлетворительно описывает характерные особенности ДИ, наблюдавшиеся в экспериментальных работах [1-7]. В ее основе лежит предположение о наличии метастабильного состояния O_4^* , энергетический барьер образования которого E_A расположен на ΔE выше, чем энергия электронного возбуждения двух молекул $\text{O}_2(a)$ (рис. 1). Наличие связанного состояния O_4^* предсказано в работе [9] на основе квантово-химических расчетов. Согласно [9], энергия активации для образования связанного состояния O_4^* при столкновении двух молекул $\text{O}_2(a)$ в основных колебательных состояниях составляет $\Delta E \approx 10500$ см⁻¹, что примерно равно энергии семи колебательных квантов молекулы $\text{O}_2(a)$ ($\Delta = \Delta E / (\hbar \omega) \approx 7$). Поэтому в среде колебательно-невозбужденного синглетного кислорода $T_V \approx T \approx 300$ К эффективного образования связанных состояний O_4^* не происходит и константа скорости ДИ мала. Однако при больших колебательных температурах $T_V \approx 2 \cdot 10^3$ К процесс образования O_4^* может идти с достаточно большой скоростью. Кинетическая схема процессов имеет вид:





В реакции (2) происходит образование связанного состояния O_4^* . Константа скорости этого процесса зависит от колебательного возбуждения участвующих в реакции молекул $O_2(a)$, или после усреднения по бальцмановской функции распределения заселенностей колебательных уровней $O_2(a)$, от колебательной температуры T_a . При этом в одном акте реакции (2) поглощается $\Delta = v_1 + v_2$ колебательных квантов молекулы $O_2(a)$.

При радиационном распаде (3) комплекса O_4^* наряду с излучением нарабатывается $\eta = v'_1 + v'_2$ квантов колебательного возбуждения $O_2(X)$. За счет процессов VV' обмена (4) колебательное возбуждение $O_2(X)$ передается молекулам $O_2(a)$. Кроме того, в системах колебательно-возбужденных уровней $O_2(X, v')$ и $O_2(a, v)$ происходят быстрые процессы VV обмена, устанавливающие бальцмановские функции распределения заселенностей колебательно-возбужденных уровней с колебательными температурами T_X и T_a .

Кинетические уравнения, описывающие изменения концентраций колебательных квантов $N_X = \sum_v [O_2(X, v)]$, $N_A = \sum_v [O_2(a, v)]$ и комплексов O_4^* за счет процессов (2) – (4) имеют вид:

$$[\dot{N}_X] = -K_{VV'} [O_2(a)] [O_2(X)] F(T_a, T_X) + \eta A [O_4^*], \quad (5)$$

$$[\dot{N}_a] = K_{VV'} [O_2(a)] [O_2(X)] F(T_a, T_X) - \Delta K_2(T_a) [O_2(a)]^2, \quad (6)$$

$$[\dot{O}_4^*] = -A [O_4^*] + K_2(T_a) [O_2(a)]^2. \quad (7)$$

Сомножитель $F(T_a, T_X)$ в уравнениях (5), (6) описывает зависимость скорости VV' обмена от колебательных температур $T_a, T_X / 10$, а зависимость константы скорости процесса (2) от колебательной температуры T_a имеет вид $k_2 = k_0 Q^{-2} \exp(-\Delta E/kT_a)$, где Q – колебательная статистическая сумма $O_2(a)$. Члены, описывающие медленные процессы VT релаксации, в уравнениях (5), (6) опущены.

Анализ уравнений (5)–(7) показывает, что в синглетном кислороде за счет процессов (2)–(4) имеется петля перекрестного катализа, когда образование колебательно-возбужденных молекул $O_2(a)$ способствует наработке O_4^* и колебательно-возбужденных молекул $O_2(X)$, а те передают свои колебательные кванты молекулам $O_2(a)$. Действительно, спектр хемиллюминесценции O_4^* , приведенный в /6/, имеет максимум в области 705 нм, что указывает на то, что средняя разность γ между числом колебательных квантов Δ , затраченных на образование O_4^* , и числом η полученных в результате радиационного распада O_4^* колебательных квантов больше нуля $\gamma = \eta - \Delta \approx 1 > 0$ (рис. 1). Поэтому при определенных условиях возможно замыкание петли положительной обратной связи и экспоненциальный рост концентраций колебательно-возбужденных молекул $O_2(a)$ и $O_2(X)$, с последующей стабилизацией при высоких уровнях колебательного возбуждения среды: $T_a, T_X \gg T$. При этом $k_2(T_a)$ – усредненное по колебаниям значение константы скорости реакции (2) возрастает на много порядков из-за вклада энергии колебательного возбуждения $O_2(a)$ в преодолении потенциального барьера ΔE . Высокая колебательная температура поддерживается за счет перекачки в процессах (2)–(4) части

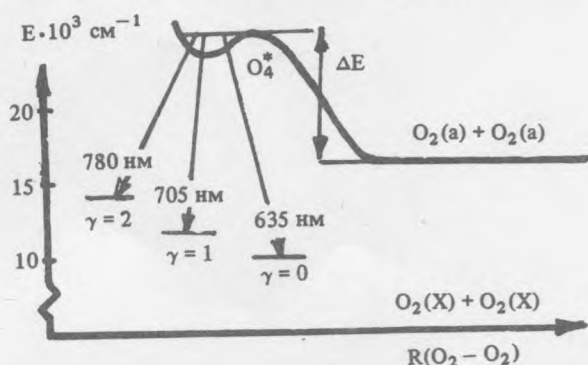


Рис. 1. Качественный вид зависимости энергии комплекса O_4^* от расстояния между молекулами O_2 .

энергии электронного возбуждения $O_2(a)$ в колебательные степени свободы молекул $O_2(a)$, $O_2(X)$. Стационарная концентрация O_4^* при этом равна: $[O_4^*] = k_2(T_a)[O_2(a)]^2/A$.

Для оценки коэффициента усиления света на димольном переходе (3) можно пренебречь заселенностью нижнего расталкивательного уровня $\alpha = \sigma [O_4^*] = (\lambda^2/8\pi)k_2(T_a)[O_2(a)]^2/\Delta\nu$. Для достижения коэффициента усиления $\alpha \approx 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ в условиях экспериментов /5-7/ ($\lambda = 705 \text{ нм}$, $[O_2(a)] = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Delta\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$) константа скорости реакции (2) должна иметь порядок $k_2(T_a) = 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, это значение соответствует колебательной температуре $T_a \approx 2 \cdot 10^3 \text{ К}$.

Таким образом, предложенная модель объясняет наблюдаемое в экспериментах /5-7/ усиление света и изменение спектра хемилюминесценции образованием связанного излучающего состояния O_4^* при столкновении колебательно-возбужденных молекул синглетного кислорода.

Большой интерес представляет наличие в среде кросскатализа, что при определенных условиях может приводить к возникновению бегущих волн, пространственно неоднородных структур и другим явлениям, характерным для реакционно-диффузионных систем с неустойчивыми стационарными состояниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ellis J.W., Kneser H.O. Z. Phys., 86, 583 (1933).
2. Awshalom D.D., Shivashankar S.A., Robinson B. Phys. Rev., A 29, 2578 (1984).
3. Boodaghians R. et al. J. Chem. Soc. Farad. Trans., 2, 78, 1195 (1982).
4. Billington A.P., Borrel P., Rich N.H. J. Chem. Soc. Farad. Trans., 2, 84, 727 (1988).
5. Yoshida S. et al. Jap. Journ. Appl. Phys., 28, L831 (1989).
6. Yoshida S. et al. Appl. Phys. Lett., 54, 2400 (1989).
7. Yoshida S., Tokuda T., Shimizu K. Appl. Phys. Lett., 55, 2207 (1989).
8. Вагин Н.П., Коношенко А.Ф., Крюков П.Г., Фролов М.П., Юрышев Н.Н. Квантовая электроника, 17, 204 (1990).
9. Adamantides V., Neisius D., Verhaegen G. Chem. Phys., 48, 215 (1980).
10. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., Наука, 1980, с. 151.

Поступила в редакцию 27 февраля 1990 г.