

ОБ УСИЛЕНИИ НА МОНОГАЛОГЕНИДАХ РАДОНА

И. С. Якоба

УДК 621.375.826:546.296

Выполнены простейшие оценки параметров нижнего кулоновского состояния молекул моногалогенидов радона. Обсуждается возможность создания лазеров на переходах из этого состояния в основное.

В научной литературе до сих пор не отражены свойства моногалогенидов радона RnX ($X = F, Cl, Br, J$) в том числе такие, как параметры их молекулярной структуры и возможность усиления излучения на электронных переходах этих соединений. Существенная химическая аналогия между ними и моногалогенидами элементов подгруппы аргона позволяет считать, что оксиплексы RnX^{38} могут быть лазерно-активными, в частности, на переходе $\Pi \frac{1}{2}^- - I \frac{1}{2}^- (B-X)$ из нижнего кулоновского состояния в основное. Нынешнее отсутствие утилитарного интереса к моногалогенидам радона обусловлено отношением к радону как к труднодоступному и опасному в обращении газу, хотя то и другое нередко преувеличивается. Так ориентация на минилазеры, работы над созданием которых сейчас набирают темп, заведомо снижает роль указанных факторов. Чтобы обоснованно судить о технической реализуемости лазеров на RnX и думать о возможных путях их практического применения, необходимо на конкретном материале провести критическое сопоставление трудностей работы с радонем, характеристик усиления на оксиплексах RnX^{38} и условий получения последнего.

Оценим параметры переходов $\Pi \frac{1}{2}^- - I \frac{1}{2}^-$ молекул RnX , учитывая упомянутую аналогию свойств тяжелых инертных газов и пользуясь результатами квантовомеханических расчетов [1,2] и

приводимыми в работе /2/ экспериментальными значениями молекулярных постоянных моногалогенидов ксенона. Вычитая из экспериментальных значений равновесных межъядерных расстояний r_e молекул XeX (III $\frac{1}{2}$) известные /3/ радиусы ионов X^- и беря среднее арифметическое полученных величин, найдем радиус r_+ иона Xe^+ . Вычтем затем из r_+^{Xe} разности $(r_e^{\text{XeF}} - r_e^{\text{ArF}})$ и $(r_e^{\text{XeF}} - r_e^{\text{KrF}})$, используя данные /1/, и определим таким образом ионные радиусы криптона и аргона. В табл. I они представлены вместе с соответствующими атомными радиусами r_a /3/.

Таблица I

	Ar	Kr	Xe
$r_+, \text{Å}$	0,83	0,95	1,12
$r_a, \text{Å}$	1,54	1,69	1,90

Замечая, что при переходе от Ar к Kr и от Kr к Xe отношение r_a/r_+ уменьшается на постоянную величину, экстраполируем эту зависимость на случай радона. Отсюда, зная $r_a^{\text{Rn}} = 2,20 \text{ Å} /3/$, получим: $r_+^{\text{Rn}} = 1,36 \text{ Å}$. Поочередное суммирование r_+^{Rn} с r_-^{X} даст равновесные межъядерные расстояния r_e^{RnX} (III $\frac{1}{2}$). Считая, что прочность связи Rn-X (как и R-X, R = Ar, Kr, Xe) в состоянии III $\frac{1}{2}$ определяется кулоновским взаимодействием, найдем энергию диссоциации D_e^{RnX} , умножая экспериментальные значения D_e^{XeX} на отношение $r_e^{\text{XeX}}/r_e^{\text{RnX}}$. Энергию кванта $h\nu_0^{\text{RnX}}$, соответствующую переходу III $\frac{1}{2} \rightarrow \text{I} \frac{1}{2}$ при межъядерном расстоянии $\sim r_e$, оценим, пренебрегая отличием потенциала взаимодействия $U(r)$ невозбужденных атомов Rn и X при $r = r_e$ от $U(\infty)$:

$$h\nu_0^{\text{RnX}} \approx I^{\text{Rn}} - (D_e^{\text{RnX}} + eA^{\text{X}}),$$

где $I^{\text{Rn}} = 10,75 \text{ эВ}$ - энергия ионизации радона /4/, eA^{X} - энергия сродства атома X к электрону (данные взяты из /5/). При этом значения $h\nu_0^{\text{RnX}}$ для X = F, Cl могут оказаться несколько

заниженными, поскольку уже в случае ксенона основные состояния его монофторида и монохлорида являются ковалентно связанными, а у атомов радона тенденции к связыванию с F и Cl должна проявиться в большей мере. Величины r_e^{RnX} , D_e^{RnX} , $h\nu_0^{\text{RnX}}$ и длина волны перехода λ_0^{RnX} приведены в табл. /2/.

Таблица 2

	RnF	RnCl	RnBr	RnJ
$r_e^{\text{RnX}}, \text{ \AA}$	2,72	3,17	3,27	3,56
$D_e^{\text{RnX}}, \text{ эВ}$	4,9	4,2	3,9	3,8
$h\nu_0^{\text{RnX}}, \text{ эВ}$	$\geq 2,4$	$\geq 2,9$	$\sim 3,5$	$\sim 3,9$
$\lambda_0^{\text{RnX}}, \text{ нм}$	≤ 520	≤ 430	~ 355	~ 320

Анализ данных /1/ по дипольным моментам μ_e перехода $\text{III } \frac{1}{2} \rightarrow \text{I } \frac{1}{2}$ молекул RnF показывает, что зависимость μ_e^{RnF} от r_e^{RnF} хорошо аппроксимируется степенной функцией. Графическая экстраполяция этой зависимости к $r_e = r_e^{\text{RnF}}$ дает $\mu_e^{\text{RnF}} \approx 4,5 \text{ Д}$; отсюда для вероятности радиационного перехода получаем оценку $A^{\text{RnF}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Для других галогенидов радона из-за недостатка данных подобную процедуру провести не удается, однако, учитывая результаты /2/, относящиеся к XeX, можно полагать, что все RnX в состоянии $\text{III } \frac{1}{2}$ характеризуются близкими радиационными временами жизни. Чтобы перейти к оценкам сечения σ индуцированной эмиссии RnX^{III} , предположим, что ширина линии $\Delta\omega$ перехода мажорируется величиной частоты основного колебания состояния $\text{III } \frac{1}{2}$, что, по-видимому, является не слишком грубым приближением для связанно-связанных переходов RnF и RnCl. Домножая ω_{XeX} на $(D_e^{\text{RnX}}/D_e^{\text{XeX}})^{1/2} (m_{\text{XeX}}/m_{\text{RnX}})^{1/2}$, где m - приведенные массы молекул, найдем $\Delta\omega^{\text{RnF}} \approx \omega^{\text{RnF}} \approx 5,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\Delta\omega^{\text{RnCl}} \approx \omega^{\text{RnCl}} \approx 3,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$; сечения же σ_e^{RnF} и σ_e^{RnCl} оказываются примерно одинаковыми: $\sim 6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Допустим, что порог генерации минилазера на RnX с объемом $\sim 0,1 \text{ см}^3$ достигим при коэффициенте усиления $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$, примерно 3% атомов Rn участвуют в образовании и последующем

фотораспаде RnX^{**} (это характерно для сред RX лазеров), а собственным фотопоглощением среды можно пренебречь. Тогда содержание атомов Rn в рабочем объеме могло бы не превышать $\sim 1,6 \cdot 10^{15}$ (масса $\sim 6 \cdot 10^{-7}$ г, активность $\leq 0,1$ Ки). Сбор таких количеств радона осуществим в лабораторных условиях.

Принадлежность перехода $III \frac{1}{2} \rightarrow I \frac{1}{2}$ молекул RnF и $RnCl$ видовой области спектра и большее по сравнению со всеми RX сечение вынужденной эмиссии являются определенными преимуществами этих соединений. Кроме того, для электроразрядного варианта возбуждения Rn -содержащих смесей существенно наличие в них внутреннего источника предионизации.

Лазерный ресурс сред, в которых можно ожидать усиления на RnF^{**} , может быть сильно ограничен тем, что дифторид радона RnF_2 , легко образующийся в реакциях Rn с фтороагентами, дает прочные соединения внедрения с материалами удерживающих стенок /4/ (эта способность RnF_2 в наименьшей степени проявляется в сосудах из фторопласта). $RnCl$ среды, по-видимому, не должны обладать таким недостатком.

Наиболее серьезным препятствием применению радона в качестве рабочего вещества лазеров следует считать малый период полураспада ($\sim 3,8$ сут.) самого стабильного из его изотопов. Но если иметь в виду устройства кратковременного пользования, то это осложнение при соответствующей оперативности заполнения лазерных кивет, их транспортировки, подключения к источнику накачки и вострирования не кажется принципиально непреодолимым.

В целом, предварительный анализ возможности реализации мини-лазеров на переходах $III \frac{1}{2} \rightarrow I \frac{1}{2}$ моногалогенидов радона, несмотря на неподготовленность технологической и потребностной ситуации, не дает оснований для категорического пессимизма.

Поступила в редакцию
23 ноября 1982 г.

Л и т е р а т у р а

1. Т.-Н. Dunning, P. J. Hay, J. Chem. Phys., 69, 134 (1978).
2. P. J. Hay, T. N. Dunning, J. Chem. Phys., 69, 2209 (1978).
3. Дж. Кампбел, Современная общая химия, ч. I, "Мир", М., 1975 г., с. 150.
4. В. В. Аврорин и др., Усп. химии, 51, 23 (1982).
5. Г. Месси, Отрицательные ионы, "Мир", М., 1979 г., с. 754.