

## ХИМИЧЕСКАЯ НАКАЧКА И ЭКСИМЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ СВЕТА НА МОЛЕКУЛЕ $\text{Na}_2\text{Br}^*$

А.Н. Дворянкин, В.А. Щеглов

*Обсуждены результаты работы, в которой впервые экспериментально обнаружено усиление света активной средой с химической накачкой. Для интерпретации эксперимента предложен эксимерный механизм усиления на молекуле  $\text{Na}_2\text{Br}^*$ .*

В работе /1/ впервые сообщается об экспериментальном наблюдении усиления света видимого диапазона ( $\lambda = 527 \text{ нм}$ ) активной средой с химической накачкой. В эксперименте сверхзвуковой пучок паров, содержащий атомы, димеры и тримеры натрия, смешивался с перпендикулярным ему потоком атомов брома.

Усиление света измерялось с помощью перестраиваемого лазера с шириной спектра  $0,5 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{\text{л}} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ), луч которого был направлен перпендикулярно плоскости смешивающихся пучков. Максимальное значение коэффициента усиления  $g = (2 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  достигалось на длине волны  $\lambda_l = 527,5 \text{ нм}$ . По мнению авторов /1/, усиление происходит на переходе молекулы натрия  $\text{Na}_2$  ( $B^1\Pi_u$ ,  $v = 5,6 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ,  $v'' = 13, 14$ ), а накачка верхнего и очистка нижнего лазерных уровней осуществляется в химических реакциях



В данной работе предлагается иное объяснение этого эксперимента и показано, что предложенный в /1/ механизм не вполне объясняет наблюдаемое усиление, что также отмечено в комментарии /2/ рецензентом статьи /1/.

Оценим максимально возможное значение коэффициента усиления на электронно-колебательно-вращательных переходах молекулы  $\text{Na}_2$  ( $Bv'J' - Xv''J''$ ). Предположим, что в реакции (1) селективно заселяется только один колебательный уровень  $\text{Na}_2(B, v')$ . Тогда для наблюдаемого, усредненного по полосе частот лазера, коэффициента усиления можно написать выражение

$$g = \lambda^2 / (8\pi\Delta\nu_{\text{л}}) A q_{v'v''} \sum q_{J'J''} \left\{ [\text{Na}_2(Bv'J')] - (G_B/G_X) [\text{Na}_2(X, v'', J'')] \right\}, \quad (4)$$

где  $A = 1,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  — коэффициент Эйнштейна для электронного перехода  $\text{Na}_2(B-X)$ ,  $q_{v'v''}$  — фактор Франка — Кондона (ФФК),  $q_{J'J''} = S_{J'J''} / (2J' + 1)$ ,  $S_{J'J''}$  — фактор Хенля — Лондона,  $G_B/G_X = 2$  — отношение электронных вырождений  $\text{Na}_2(B^1\Pi_u)$  и  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ . При больших  $J'$   $q_{J'J''} = 1/2$  для ветви Q и  $q_{J'J''} = 1/4$  для ветвей P и R.

Суммирование в (4) производится по переходам, излучающим в полосе лазера. Пусть нижние уровни в (4) заселяются только за счет спонтанных переходов с верхних лазерных уровней (2), а их очистка происходит с частотой  $z$  за счет столкновений (3) и выхода молекул из усиливающего объема.

Тогда в стационарных условиях, при достаточно плавной функции распределения заселенностей вращательных уровней верхнего электронного состояния, для заселенности нижних уровней получаем

$$\text{Na}_2(X, v''J) = A q_{v'v''} [\text{Na}_2(Bv'J)] / z. \quad (5)$$

Для концентрации молекул  $\text{Na}_2$  ( $B, v'$ ) можно получить оценку сверху

$$[\text{Na}_2 (B, v')] < [\text{Na}_3] (u/d) / (A + z), \quad (6)$$

где в знаменателе стоит сумма скоростей радиационного распада  $A$  и безызлучательной релаксации  $z$ , которая для электронно-возбужденного состояния  $\text{Na}_2$  ( $B$ ) не меньше, чем для основного состояния  $\text{Na}_2$  ( $X$ ). В числителе (6) стоит скорость химической наработки  $\text{Na}_2$  ( $B$ ), лимитируемая поступлением тримеров  $\text{Na}_3$  в усиливающий объем. Здесь  $u = 1,5 \cdot 10^5$  см/с – скорость пучка паров натрия,  $d = 0,5$  см – диаметр лазерного пучка,  $[\text{Na}_3]$  – концентрация тримеров в пучке паров натрия. Так как усиление наблюдается при сканировании частоты лазера пика хемилюминесценции шириной  $\Delta\lambda_{\text{ch}} = 2$  нм ( $\Delta\nu_{\text{ch}} = 2 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>), то доля переходов  $\text{Na}_2$  ( $Bv'/J' - Xv''/J''$ ), попадающих в полосу лазера, равна  $\Delta\nu_l / \Delta\nu_{\text{ch}}$ .

Подставляя (5) и (6) в (4), получаем оценку максимально возможного коэффициента усиления на переходах  $\text{Na}_2$  ( $B-X$ )

$$g < \frac{\lambda^2 [\text{Na}_3] (u/d)}{8\pi\Delta\nu_{\text{ch}}} \left[ \frac{0,5Aq_{v/v''}}{A+z} \left( 1 - \frac{2Aq_{v/v''}}{z} \right) \right]. \quad (7)$$

Максимальное значение ФФК для переходов  $\text{Na}_2$  ( $Bv' - Xv''$ ), излучающих в требуемом диапазоне длин волны, меньше 0,2/3/. При  $q_{v/v''} = 0,2$  выражение в квадратных скобках имеет максимум, равный  $3 \cdot 10^{-2}$  при  $z = A \cdot 0,9$ . Для достижения скорости релаксации  $z \sim 10^8$  с<sup>-1</sup> при концентрации частиц, характерной для обсуждаемого эксперимента,  $[Q] < 10^{15}$  см<sup>-3</sup> требуется значение константы скорости релаксации  $k_Q = z/[Q] \approx 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с. Это значение на два порядка больше максимальных известных констант скоростей  $k \sim 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с, но в принципе достижимо.

Действительно, экзотермичность реакции (1) составляет примерно 1,5 эВ, при этом скорости продуктов реакции могут достигать значения  $v \sim 10^7$  см/с, а сечения неупругих столкновений с участием молекул натрия – значений порядка  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>.

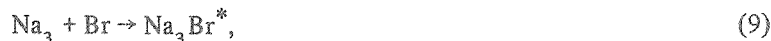
Таким образом, при оптимальном подборе значений ФФК и скорости очистки нижнего лазерного уровня получаем оценку сверху для максимально возможного в обсуждаемом эксперименте значения коэффициента усиления на переходах  $\text{Na}_2$  ( $Bv'/J' - Xv''/J''$ )

$$g < 3 \cdot 10^{-2} \frac{\lambda^2}{8\pi\Delta\nu_{\text{ch}}} [\text{Na}_3] (u/d). \quad (8)$$

Отсюда следует, что для получения коэффициента усиления  $g = 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> требуется концентрация тримеров  $[\text{Na}_3] = 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, что на два порядка больше оценки, приведенной в /1/.

Для интерпретации эксперимента /1/ мы предлагаем иной, химико-эксимерный механизм образования активной среды. Поскольку спектр излучения активной среды (рис. 3 из работы /1/) по своим качественным особенностям аналогичен спектру излучения эксимерных молекул /4/, то мы предполагаем, что излучающей частицей является эксимерный комплекс  $\text{Na}_3\text{Br}^*$ .

Кинетическая схема основных процессов имеет вид:



В реакции (9) образуется долгоживущий столкновительный комплекс  $\text{Na}_3\text{Br}^*$ , который может распадаться безызлучательно по каналу (10), с образованием электронно-возбужденных состояний молекулы  $\text{Na}_2$  ( $A, B, C$ ) или с излучением кванта света и переходом на расталкивательный терм (канал (11)).

В стационарном случае для концентрации эксимера имеем  $[\text{Na}_3\text{Br}^*] = [\text{Na}_3] (u/d) / (A + \gamma)$ . Сечение вынужденного излучения с точностью до множителя порядка единицы, характеризующего формулу линии,

$\sigma = (\lambda^2/8\pi)A/\Delta\nu_{ch}$ . Для коэффициента усиления на эксимерном переходе получаем выражение  $g = \left\{ \lambda^2 [Na_3] (u/d) / 8\pi\Delta\nu_{ch} \right\} [A/(A + \gamma)]$ , отличающееся от (7) вторым множителем  $A/(A + \gamma) \equiv \eta$ , характеризующим квантовый выход излучения эксимера. Полагая  $\eta$  равным единице (ср. (8)), получаем, что для достижения коэффициента усиления  $g = 10^{-3} \text{ см}^{-1}$  требуется концентрация тримеров в пучке  $[Na_3] \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , что находится в качественном согласии с оценками, приведенными в /1/. Таким образом, в данной работе показано, что наблюдаемое в /1/ усиление можно качественно объяснить с помощью химико-эксимерного механизма (9) – (11), и что предлагаемая авторами /1/ интерпретация не вполне адекватна эксперименту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cobb S.H., Woodward K., Gole J.L. Chem. Phys. Lett., 143, 205 (1988).
2. Huestis D.L. Chem. Phys. Lett., 144, 423 (1988).
3. Demtröder et al. J. Mol. Spectr., 61, 382 (1976).
4. Эксимерные лазеры. Под ред. Ч. Роудза, М., Мир, 1981.

Поступила в редакцию 1 декабря 1988 г.