

О причинах сильного фотопоглощения в волоконном световоде при большой температуре

С.И.Яковленко

Предложена гипотеза, качественно объясняющая эффект сильного фотопоглощения в кварце, основанная на аналогии с так называемыми химическими радиационными столкновениями (РС реакциями), интенсивно исследовавшимися в 1970–1980 гг. В этих реакциях рвутся отдельные химические связи и образуются новые. Проведены оценки для реакции, при которой свободный (немостиковый) атом кислорода становится связанным (мостиковым), а другой атом кислорода совершает обратный переход. Оценки показывают, что предельный коэффициент поглощения может достигать десятков тысяч обратных сантиметров.

Ключевые слова: волоконный световод, реакция фотозамещения, радиационные столкновения.

При температуре около 2000 К коэффициент поглощения излучения видимого и ближнего ИК диапазонов в кварце может достигать $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ [1–5]. Это приводит к возникновению волны разрушения, распространяющейся навстречу лазерному излучению в волоконных световодах [1–11], которую обычно инициируют локальным сторонним нагревом или прикосновением конца световода к поверхности, поглощающей лазерное излучение.

Сам механизм возникновения и движения волны разрушения в принципе понятен [1–5, 12, 13]: если на каком-либо участке волокна повышен коэффициент поглощения, то в этом месте происходит нагрев, который приводит к дальнейшему росту поглощения. Теплопроводность обеспечивает продвижение такой тепловой волны поглощения навстречу лазерному излучению.

Однако природа увеличения фотопоглощения пока не вполне ясна. Известно, что коэффициент поглощения экспоненциально растет с температурой и при температуре плавления кварца ($\sim 2000 \text{ К}$) происходит его дополнительный резкий скачок. В работе [14] показано, что образующиеся при нагреве свободные электроны не могут обеспечить нужного поглощения, и есть основания считать, что сильное поглощение связано со взаимодействием электронных оболочек комплексов SiO_4 , $\text{SiO} + \text{O}$.

Ниже высказана гипотеза, качественно объясняющая эффект сильного поглощения с ростом температуры. Она основана на аналогии с так называемыми радиационными столкновениями, или радиационно-столкновительными (РС) реакциями, интенсивно исследовавшимися в 1970–1980 гг. (см. обзор [15] и книгу [16]).

О радиационно-столкновительных реакциях. РС реакции – это фотопереходы между электронными оболочками сталкивающихся атомов и молекул. Они интересны, в частности, тем, что делают возможным переход сразу в двух сталкивающихся частицах, приводящий к появле-

нию в смеси газов новых полос поглощения, не свойственных каждому из этих газов в отдельности. Для дальнейшего рассмотрения наиболее интересны химические РС реакции [17–20], в которых рвутся отдельные химические связи и образуются новые. В качестве примера можно привести реакцию фотозамещения



Возможность протекания химических РС реакций сильно ограничивается принципом Франка–Кондона. Например, для реализации реакции (1) атому А необходимо приблизиться к молекуле ВС настолько, чтобы конфигурация квазимолекулы* АВС одновременно соответствовала связи В–С и отталкиванию А в начальном состоянии $|i\rangle$, а также связи А–В и отталкиванию С в конечном состоянии $|f\rangle$. Если реакция замещения не идет в отсутствие светового поля, то при умеренных газовых температурах силы отталкивания обычно не позволяют атому А подойти на достаточно близкое расстояние, соответствующее прочной связи АВ. В таком случае вероятность актов (1) в газовой смеси А + ВС весьма мала.

Ранее были найдены важные исключения из этой довольно общей ситуации [17–19]. Они имеют место, когда у квазимолекулы АВС есть сравнительно низко расположенный ионный терм. Примером является реакция фотозамещения одного из атомов фтора на атом ксенона при поглощении фотона, стимулирующего переход с ковалентного на ионный терм системы $\text{Xe} + \text{F}_2$. Результаты этих работ были зарегистрированы в качестве открытия [21], работы [15, 19] отмечены в нобелевской лекции [22].

Ниже рассматривается возможность аналогичной реакции без участия ионного терма для симметричной системы $A = C$.

О механизме реакции фотозамещения в кварце. Стехиометрически кварц представляет собой соединение

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: syakov@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2004 г.

* Квазимолекулой принято называть взаимодействующие атомные частицы, сталкивающиеся или разлетающиеся с относительной скоростью v , много меньшей характерной скорости электронов в атоме $v \ll v_a \approx 2.2 \times 10^8 \text{ см/с}$, так что для таких временных комплексов можно использовать понятие электронного терма.

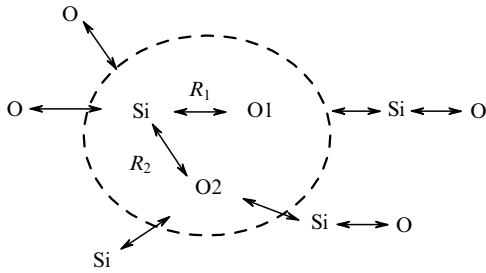


Рис.1. Схема структуры кварца. Штриховой линией выделен комплекс O2-Si-O1.

SiO₂, но в ячейке образует молекулярные конфигурации SiO₄. Квазимолекула SiO₂ не прочна и не существует в стабильном состоянии в газовой фазе. В то же время, молекула SiO является довольно прочной (энергия связи составляет 8.25 эВ [23]). Это позволяет предположить, что электронные поверхности системы O + SiO имеют при одной и той же конфигурации ядер как связанные, так и расталкивательные состояния.

Рассмотрим для простоты конфигурацию O2-Si-O1, выделенную на рис.1 штриховой линией. Здесь O1, O2 – рассматриваемые атомы кислорода. Пусть сначала атом O2 находится в связанном состоянии с атомами Si, а атом O1 – в квазисвободном состоянии. Как принято говорить, атом O2 в начальном состоянии является мостиковым атомом, а атом O1 – немостиковым. Тогда при фиксированном расположении остальных атомов зависимость энергии взаимодействия O1 от расстояния R₁ между ядрами Si и O1 имеет вид расталкивательной кривой U_{i,rep} (рис.2). Если же рассматривать энергию взаимодействия O2 при фиксированном расположении других атомов в зависимости от расстояния R₂ между ядрами Si и O2, то в начальном состоянии она имеет вид кривой, описывающей притяжение U_{i,att}.

Фотоном можно стимулировать реакцию, аналогичную (1):



В ходе этой реакции атом O1 переходит в связанное состояние, а атом O2 – в свободное. При этом атом O2 ста-

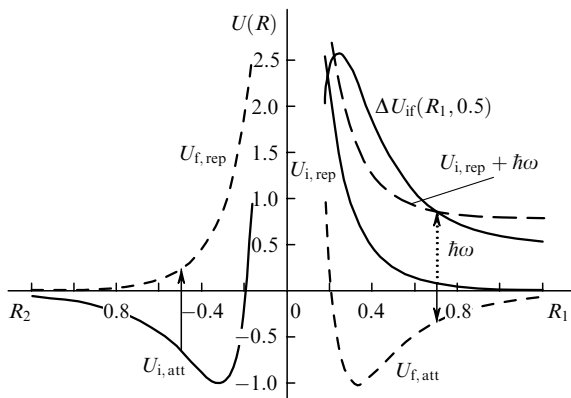


Рис.2. Качественная зависимость энергии взаимодействия атома кислорода O с комплексом SiO от расстояния между ядрами O и Si. Сплошными стрелками обозначены переходы системы SiO, пунктирной – переход, соответствующий поглощению фотона. Все величины даны в относительных единицах.

новится немостиковым, а зависимость энергии взаимодействия O2 с SiO1 от расстояния R₂ – расталкивательной (U_{f,rep}). В то же время атом O1 становится мостиковым и зависимость энергии взаимодействия O1 с SiO₂ от расстояния R₁ описывает притяжение U_{f,att} (рис.2).

Разность энергий переходов

$$\Delta U \equiv U_{f,att} - U_{i,rep} + U_{f,rep} - U_{i,att}.$$

РС реакции естественно рассматривать как фотопереходы в составной (компаунд) системе атомы + поле (подробнее см. [15, 16]). При этом пересечение термов компаунд-системы имеет место в случае $\hbar\omega = \Delta U$.

Поглощение фотона происходит при $\Delta U > 0$, а излучение – при $\Delta U < 0$. Величина ΔU определяет некую условную энергетическую поверхность, на которую должна перейти система под действием излучения при реакции (2).

Вероятность фотоперехода. Согласно справочным данным при $T \sim 2000$ К в кварце происходит фазовый переход. Естественно считать, что при этом образуется много немостиковых атомов. В результате резко увеличивается эффективность реакции (2).

Будем исходить из так называемого квазистатического приближения, подробно изложенного в [15, 16]. В рамках этого приближения спектр спонтанного излучения может быть записан в виде

$$A_{fi}(\omega) = A_{fi}\delta(\Delta U_{if} - \hbar\omega). \quad (3)$$

Здесь A_{fi} – интегральная вероятность спонтанного перехода при заданной конфигурации, пропорциональная квадрату дипольного момента перехода в квазимолекуле; $\delta(x)$ – дельта-функция.

При максвелловском распределении по скоростям (больцмановском распределении по энергиям) число квазимолекул SiO + O в единице объема с расстояниями R₁, R₁ + dR₁ между атомами дается плотностью распределения ближайших соседей:

$$dN_i^{SiO} = N_i^{SiO} N_i^O \exp \left\{ - \left[\frac{U_{i,rep}(R_1)}{T} \right] \right\} dp(R_1),$$

где N_{i^{SiO}}, N_{i^O} – плотности SiO и O; T – температура газа, измеряемая в энергетических единицах; $dp = 4\pi R_1^2 \times \exp[-(4\pi R_1^3/3)(N_{SiO} + N_O)]dR_1$.

Домножая dN_{i^{SiO}} на энергию кванта, а затем интегрируя по R₁, получаем выражение для мощности спонтанного РС излучения единицы объема:

$$Q_{sp}(\omega) = \hbar\omega A_{fi} \frac{4\pi R_{1\omega}^2}{F(\omega)} \exp \left[- \frac{U_{i,rep}(R_{1\omega})}{T} \right] \times \exp \left[- \frac{4\pi R_{1\omega}}{3} (N_{SiO} + N_O) \right] N_i^{SiO} N_i^O.$$

Здесь $F(\omega) = (d\Delta U/dr)_{r=R_1}$ – разность наклонов термов в точках R₁ = R_{1ω}, для которых $\hbar\omega = \Delta U$.

Используя связь мощности излучения с коэффициентом поглощения κ_{if}(ω), для последнего получаем

$$\kappa_{if}(\omega) = q_{if}^0(\omega) N_i^{SiO} N_i^O \exp \left[- \frac{U_{i,rep}(R_{1\omega})}{T} \right]. \quad (4)$$

Здесь

$$q_{if}^0(\omega) = \frac{\lambda^2}{4} A_{if} \frac{4\pi\hbar R_{1\omega}^2}{F(\omega)} \exp\left[-\frac{U_{i,rep}(R_{1\omega})}{T}\right] \times \exp\left[-\frac{4\pi R_{1\omega}^3}{3}(N_{SiO} + N_O)\right] N_i^{SiO} N_i^O. \quad (5)$$

Величина q_{if}^0 (см^5) представляет собой коэффициент поглощения на пару частиц и является аналогом сечений фотопереходов в атомах.

Поскольку конкретный вид потенциальных поверхностной системы неизвестен, ограничимся оценкой предельного значения $q_{if}^0(T \rightarrow \infty)$. Полагая $\lambda \sim 1.06$ мкм, $A_{if} \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$, $R_{1\omega} \sim 0.2$ нм, $F(\omega) \sim 2 \text{ эВ}/R_{1\omega}$, $N^{SiO} \sim N^O \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$, получаем $q_{if}^0(T \rightarrow \infty) \sim 3 \times 10^{-40} \text{ см}^5$, $\kappa_{if} \sim 3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Это значение примерно в сорок раз превышает коэффициент поглощения (760 см^{-1}), необходимый для объяснения наблюдаемых скоростей продвижения тепловой волны поглощения [3, 4, 12, 13]. Для получения более подробных данных необходимы расчеты энергии электронно-возбужденных состояний для конфигурации из пяти атомов.

Отметим, что резкая зависимость коэффициента поглощения от температуры имеет место в силу двух причин. Во-первых, экспоненциально растет скорость реакции (5), поскольку большее число атомов может «забраться на потенциальную горку», т. е. приблизиться на такое расстояние, при котором поглощение фотона возможно. Во-вторых, при температуре, равной температуре плавления кварца, скачком растет число немостиковых атомов О. При охлаждении кварца немостиковые атомы переходят связанные состояния и прозрачность кварца восстанавливается.

Таким образом, предложенный механизм фотозамещения может качественно объяснить большие значения коэффициентов поглощения в кварце при высокой температуре.

Автор признателен Е.М.Дианову, А.С.Бирюкову и В.О.Соколову за ценные обсуждения.

1. Kashyap R. *Proc. Intern. Conf. Lasers '87* (Lake Tahoe, Nevada, 1987, p. 859).
2. Kashyap R. Blow K.J. *Electron. Lett.*, **24** (1), 47 (1988).
3. Hand D.P., Russel P.St.J. *Opt. Lett.*, **13** (9), 767 (1988).
4. Hand D.P., Russel P.St.J. *Proc. XIV ECOC* (Brighton, UK, 1988, pt. 1, p. 111).
5. Kashyap R., Sayles A., Cornwell G.F. *Proc SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2965**, 586 (1997).
6. Driscoll T.J., Calo J.M., Lawandy N.M. *Opt. Lett.*, **16** (13), 1046 (1991).
7. Dianov E.M., Mashinsky V.M., Myzina V.A., Sidorin Y.S., Streltsov A.M., Chickolini A.V. *Sov. Lightwave Commun.*, **2**, 293 (1992).
8. Дианов Е.М., И.А. Буфетов, А.А. Фролов, Плотниченко В.Г., Машинский В.М., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е. *Квантовая электроника*, **32** (6), 476 (2002).
9. Davis D.D., Mettler S.C., DiGiovanni D.J. *Proc SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2714**, 202 (1997).
10. Davis D.D., Mettler S.C., DiGiovanni D.J. *Proc SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2966**, 592 (1997); *Opt. Lett.*, **28** (12), 974 (2003).
11. Atkins R.M., Simpkins P.G., Yablon A.D. *Opt. Lett.*, **28** (12), 974 (2003).
12. Ткачев А.Н., Яковленко С.И. *Квантовая электроника*, **34** (8), 761 (2004).
13. Голятина Р.И., Ткачев А.Н., Яковленко С.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН* (в печати).
14. Яковленко С.И. *Квантовая электроника*, **34** (8), 765 (2004).
15. Яковленко С.И. *Квантовая электроника*, **5** (2), 259 (1978).
16. Яковленко С.И. *Радиационно-столкновительные явления* (М.: Энергоатомиздат, 1984).
17. Гудзенко Л.И., Гурвич Л.В., Дубов В.С., Яковленко С.И. *ЖЭТФ*, **73** (7), 2067 (1977).
18. Dubov V.S., Gudzenko L.I., Gurvich L.V., Yakovlenko S.I. *Chem. Phys. Lett.*, **45** (2), 330 (1977).
19. Dubov V.S., Gudzenko L.I., Gurvich L.V., Yakovlenko S.I. *Chem. Phys. Lett.*, **53** (1), 170 (1978).
20. Дубов В.С., Лапскер Я.Е., Гурвич Л.В. *Хим. физика*, № 12, 1642 (1982).
21. Гудзенко Л.И., Гурвич Л.В., Дубов В.С., Яковленко С.И. Диплом на открытие № 379 «Явление обменного химического превращения с участием фотона» с приоритетом от 6.04.1977. *Изобретения и открытия*, № 31, 3 (1990).
22. Polanyi J.C. *Nobel Lectures. Chemistry, 1901-1995* [Electronic Resource] - [Singapore]: World Sci.: [1995].
23. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электро-ну* (М.: Наука, 1974).