УДК 535.35 DOI: 10.62955/0135-3748-2024-280

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ОКСИДА ФОСФОРА

С.М. Бобровников[1, 2], Е.В. Горлов[1, 2], В.И. Жарков[1], С.Н. Мурашко[1, 2]

[1]Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия, msn_17@mail.ru
[2]Томский государственный университет, Томск, Россия

DETERMINING THE ENERGY AND TIME PARAMETERS OF LASER RADIATION FOR EFFECTIVE EXCITATION OF PHOSPHORUS OXIDE MOLECULES

S.M. Bobrovnikov[1, 2], E.V. Gorlov[1 ,2], V.I. Zharkov[1], S.N. Murashko[1, 2]

[1]V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk, Russia, msn_17@mail.ru
[2]Tomsk State University, Tomsk, Russia

Аннотация. Представлены результаты математического моделирования процесса лазерного возбуждения молекулы оксида фосфора (PO) в электронные состояния $A^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$ с последующей релаксацией с учетом взаимодействия PO с молекулами газовых составляющих реальной атмосферы. Получены зависимости интенсивности γ- и β-систем полос флуоресценции оксида фосфора от энергетических и временных параметров возбуждающего лазерного излучения. Показано, что с увеличением плотности энергии возбуждающего излучения происходит увеличение оптимальной длительности импульсов.

Ключевые слова: оксид фосфора, лазерно-индуцированная флуоресценция, длительность импульса, плотность энергии.

Abstract. This paper presents the results of mathematical modeling of the process of laser excitation of a phosphorus oxide (PO) molecule into the electronic states $A^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+$ with subsequent relaxation, taking account of the PO interaction with molecules of gas components of the real atmosphere. Dependences of intensity of the γ- and β-systems of phosphorus oxide fluorescence bands on the energy and time parameters of exciting laser radiation are obtained. The optimal pulse duration is shown to increase with increasing energy density of the exciting radiation.

Keywords: phosphorus oxide, laser-induced fluorescence, pulse duration, energy density.

На (рис. 1) схематически представлен процесс лазерного возбуждения PO в состояние $B^2\Sigma^+$ на условной диаграмме энергетических уровней оксида фосфора. Излучательные переходы – сплошные линии. Имеют место безызлучательные релаксация возбужденных состояний и колебательная релаксация – волнистые линии. Пунктирные стрелки – бимолекулярные реакции молекул PO с атмосферным кислородом.

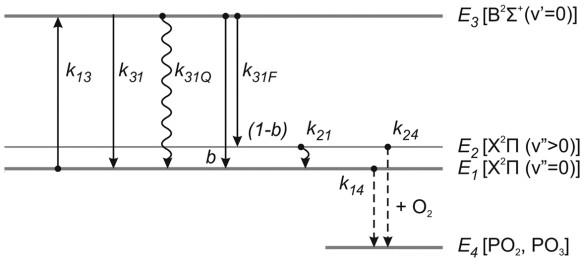

Рис. 1. Четырехуровневая схема лазерного возбуждения молекулы PO в состояние $B^2\Sigma^+$

Рассматриваемый процесс можно представить в виде математической модели, описываемой следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{\partial N_1(t,r,z)}{\partial t} = -(k_{13}(t,r,z) + k_{14})N_1(t,r,z) + k_{21}N_2(t,r,z) + + \left(k_{31Q} + bk_{31F} + k_{31}\right)N_3(t,r,z), \#(1)$$

$$\frac{\partial N_2(t,r,z)}{\partial t} = -(k_{24} + k_{21})N_2(t,r,z) + (1-b)k_{31F}N_3(t,r,z), \#(2)$$

$$\frac{\partial N_3(t,r,z)}{\partial t} = k_{13}(t,r,z)N_1(t,r,z) - -\left(k_{31Q} + bk_{31F} + k_{31}(t,r,z) + (1-b)k_{31F}\right)N_3(t,r,z), \#(3)$$

$$\frac{\partial N_4(t,r,z)}{\partial t} = k_{14}N_1(t,r,z) + k_{24}N_2(t,r,z), \#(4)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_0. \#(5)$$

где t — время, z — координата вдоль направления распространения лазерного излучения, $r = \{x,y\}$ — координата в плоскости поперечного сечения пучка; N_i — населенность уровня E_i; k — скорости рассматриваемых переходов и реакций; a — весовой коэффициент. Первый индекс при k обозначает начальное энергетическое состояние, второй — конечное. Скорости k с добавочными индексами F и Q соответствуют обратным величинам радиационного времени жизни электронного состояния и его времени жизни в процессе столкновения с другими молекулами. Значения коэффициентов, входящих в систему уравнений, приведены в (табл. 1).

Таблица 1.

Значения коэффициентов, входящих в кинетическую модель процесса ЛИФ РО

Параметр	Значение	Ссылка
$k_{13}(t)$	$\sigma_{13}F(t)$	
σ_{13}	$2\cdot10^{-17}$ см^2	[Бобровников и др., 2022]
$k_{31}(t)$	$k_{13}(t)/0{,}5$	
k_{31F}	$(3{,}77 \pm 0{,}06)\cdot10^{6}$ с$^{-1}$	[Sausa et al., 1986]
k_{31Q}	$(1{,}00 \pm 0{,}09)\cdot10^{10}$ с$^{-1}$	[Sausa et al., 1986]
k_{14}, k_{24}	$(6{,}77 \pm 2{,}82)\cdot10^{7}$ с$^{-1}$	[Wong et al., 1985]
k_{21}	$(8{,}46 \pm 1{,}13)\cdot10^{7}$ с$^{-1}$	[Shu et al., 2000]
b	0,98	[Long et al., 1985; Smyth, Mallard, 1982]

Здесь σ_{13} — сечение поглощения; $F(t)$ — плотность потока фотонов;

В расчетах длина волны возбуждающего излучения соответствует максимуму поглощения молекулы РО в области расположения канта ветви (Q_{11} + P_{21}) (324,61 нм) [Бобровников и др., 2022].

Решение системы уравнений было выполнено численно с помощью пакета прикладных программ *Matlab*. Аналогичная работа проделана для перехода $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$). Результаты вычислений лазерного возбуждения оксида фосфора в состояния $B^2\Sigma^+$ и $A^2\Sigma^+$ представлен ниже (рис. 2, рис. 3).

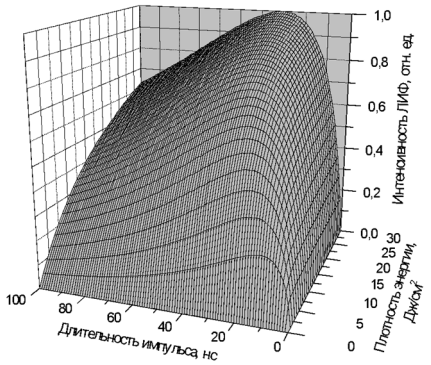

Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции молекул РО от длительности импульса и плотности энергии лазерного излучения, переход $B^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$)

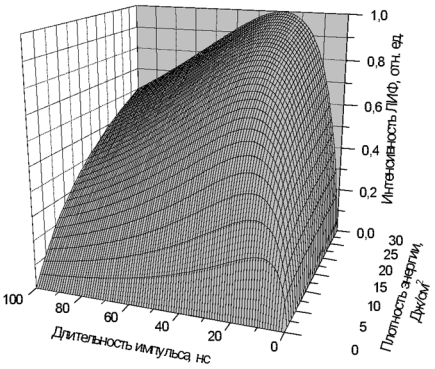

Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции молекул РО от длительности импульса и плотности энергии лазерного излучения, переход $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$)

Можно заметить, что зависимость сигнала флуоресценции от плотности энергии монотонно растет, стремясь к насыщению. Зависимость от длительности импульса имеет локальный максимум, ввиду взаимодействия РО с кислородом. Из результатов видно, что свойства переходов похожи, однако при сравнении не нормированных значений ожидаемых сигналов ЛИФ интенсивность флуоресценции при возбуждении перехода $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$) оказывается более, чем на два порядка выше, нежели при возбуждении $B^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$). Ввиду полученных результатов переход $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$) был выбран в качестве основного рабочего при проведении экспериментов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10297, https://rscf.ru/project/20-79-10297/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов органофосфатов // Оптика атмосферы и океана. 2021. Т. 35, № 3. С. 175–185.

Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. и др. Оценка эффективности лазерного возбуждения перехода $B^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) – $X^2\Pi$ ($v'' = 0$) оксида фосфора // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35, №5. С. 361–368.

Long S.R., Christesen S.D., Force A.P. Rate constant for the reaction of PO radical with oxygen // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 84, N 10. P. 5965–5966.

Sankaranarayanan S. γ-Centroids and Franck-Condon factors for the bands of $A^2\Sigma$-$X^2\Pi$ system of PO molecule // Indian J. Phys. 1966. V. 40. P. 678–680.

Sausa T., AndrzeJ W., Long S. State distributions, quenching, and reaction of the PO radical generated in excimer laser photofragmentation of dimethyl methylphosphonate // J. Phys. Chemistry. 1986. V. 90, N 17. P. 3994–3998.

Shu J., Bar I., Rosenwaks S. NO and PO photofragments as trace analyte indicators of nitrocompounds and organophosphonates // App. Phys. B. 2000. V. 71, N 5. P. 665–672.

Smyth K.C., Mallard W.G. Two-photon ionization processes of PO in a C2H2/air flame // J. Chem. Phys. 1982. V. 77, N 4. P. 1779–1787.

Wong K.N., Anderson W.R., Kotlar A.J. et al. Lifetimes and quenching of $B^2\Sigma^+$ PO by atmospheric gases // J. Chem. Phys. 1985. V. 84, N 1. P. 81–90.

Yin Y., Shi D., Sun J. et al. Transition Probabilities of Emissions and Rotationless Radiative Lifetimes of Vibrational Levels for the PO Radical // Astrophys. J. Suppl. Ser. 2018. V. 236, N 34.