01

Взаимодействие излучения ArF-лазера с нитробензолом

© А.В. Пучикин[1], Ю.Н. Панченко[1,2], М.В. Андреев[2], В.Е. Прокопьев[1,2]

[1] Институт сильноточной электроники СО РАН,
Томск, Россия
[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

e-mail: apuchikin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2025 г.
В окончательной редакции 21.06.2025 г.
Принята к публикации 04.08.2025 г.

Исследован одночастотный процесс взаимодействия излучения эксимерного ArF-лазера с паровой фазой нитробензола. Получена флуоресценция колебательно-возбужденных молекул оксида азота, образованных при фотофрагментации нитробензола. Показано влияние инертных газов He, Ne и N_2 на флуоресценцию возбужденных состояний NO $C^2\Pi$ и NO $A^2\Sigma$, $D^2\Sigma$. В среде азота происходит усиление флуоресценции NO $A^2\Sigma$ ($\nu' = 0$) за счет межмолекулярной безызлучательной передачи энергии с метастабильного уровня N^2 $A^3\Sigma$ на электронный уровень NO $A^2\Sigma$.

Ключевые слова: нитросоединение, фотофрагментация, оксид азота, флуоресценция.

DOI: 10.61011/OS.2025.08.61506.8193-25

Введение

При изучении процессов фотодиссоциации сложных органических соединений, измерениях времени жизни возбужденных состояний молекул и количественного соотношения продуктов реакции, как правило, используются несколько лазерных источников в известных экспериментальных методиках „pump-probe“. Данный способ имеет некоторое сходство с оптическим методом исследования веществ через фотофрагментацию основной молекулы с последующей лазерно-индуцированной флуоресценцией ее характеристических фрагментов (ФФ-ЛИФ) [1]. Процесс лазерного взаимодействия с веществом может осуществляться как на одной, так и на нескольких длинах волн излучения. При двухчастотных взаимодействиях особое внимание уделяется эффективному выбору фрагментирующего и последующего резонансно-возбуждающего лазерного источника по максимальному сечению поглощения. В случае применения одночастотного метода ФФ-ЛИФ соблюдают ряд условий: исследуемые молекулы обладают достаточно высоким сечением поглощения для используемой длины волны излучения, поглощение приводит к фотодиссоциации молекулы, образованные простые фотофрагменты подходят для последующего лазерно-индуцированного процесса, длительность импульса излучения достаточна для продолжительности всех последовательно протекающих процессов. Если энергетические расстояния между уровнями основного и возбужденного состояний молекул большие, то используются многофотонные процессы взаимодействия с ультракороткой длительностью импульса лазерного излучения [2–5].

Детектирование по флуоресценции колебательно-возбужденных фрагментов оксидов азота из органических и неорганических нитросоединений R-NO_x является актуальной задачей научных исследований. Поскольку вещества данного класса образуются и загрязняют приземный атмосферный слой в основном из антропогенных источников: металлургия при высокотемпературном сгорании ископаемого топлива, выбросы автомобильного транспорта, тепловые электростанции, а также как сопутствующий продукт химической азотнокислотной промышленности. Особую значимость в научной области обеспечения безопасности придают исследования по дистанционному детектированию флуоресценции фрагментов оксида азота, получаемых из нитросодержащих высокоэнергетических материалов (ВЭМ) при лазерном воздействии [6–9]. Флуоресценция колебательно-возбужденных фрагментов оксида азота также представляет интерес и при изучении хемилюминесцентных реакций NO_x, происходящих в верхних слоях атмосферы в результате солнечного радиационного фотолиза [10].

Эффективное поглощение большинства нитросодержащих веществ находится в дальнем ультрафиолетовом диапазоне спектра (УФ-С) [11]. Органическое соединение нитробензол $C_6H_5NO_2$ обладает простейшей электронной структурой среди ароматических нитросоединений и представляет собою полезную модель для изучения динамики фотохимических реакций нитросодержащих веществ.

Электронно-возбужденные синглетные состояния ароматических нитросоединений часто считаются практически не флуоресцентными. Нитробензол (НБ) не имеет ярко вырожденной эмиссионной способности при комнатной температуре, поскольку его спектральные переходы разнесены на большие расстояния. Дезактивация флуоресцентного состояния объясняется быстротой протекания интеркомбинационной конверсии синглет-

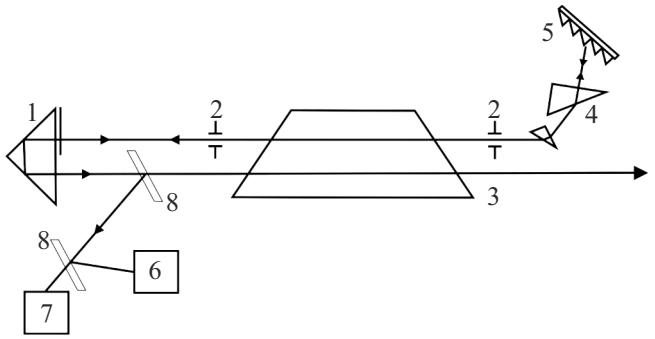

Рис. 1. Оптическая схема лазера: *1* — прямоугольная призма с коэффициентом отражения 10%, *2* — диафрагма 6×3 mm, *3* — активная среда, *4* — призматический телескоп, *5* — дифракционная решетка 2400 Groove/mm, *6* —- профилометр SP620U, *7* — измеритель длины волны WS6, *8* — делительная пластина.

Таблица 1. Параметры ArF-лазера

Параметр	Значение
Центральная длина волны, nm	193.3
Диапазон перестройки, nm	193.05-193.7
Длительность импульса (FWHM), ns	10
Ширина линии, pm	20
Максимальная энергия, mJ	10 (узкополосный) или до 200 (широкополосный)
Частота повторения, Hz	20
Расходимость, mrad	< 0.8
Размеры пучка $a \times b$ mm	5×10

триплетного перехода $S_{n\pi^*} - T_{\pi\pi^*}$ за наносекундное время. Быстрая или сверхбыстрая безызлучательная конверсия возбужденных синглетных состояний ароматических нитросоединений указывает на общие особенности их строения, где нитрогруппа NO_2 проявляет сильные электроноакцепторные свойства, что приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции. Известна лишь возможность получения слабой фосфоресценции у нитробензола в оптических взаимодействиях при криогенной температуре 77 K [12].

Из-за сложности получения флуоресценции от ароматических нитросоединений оптический метод ФФ-ЛИФ позволяет определить исходное вещество косвенным образом по узкополосной флуоресценции основных характеристических фрагментов после стадии фотофрагментации. В настоящей работе приводятся результаты исследования временных и спектральных характеристик флуоресценции колебательно-возбужденных фрагментов оксида азота, полученных при взаимодействии паров нитробензола с излучением эксимерного ArF-лазера. Исследуются ЛИФ-процессы NO в смеси паров нитробензола с газами He, Ne, N_2 и атмосферного воздуха.

1. Экспериментальная аппаратура и методики измерений

В эксперименте по взаимодействию лазерного излучения с нитробензолом использовался электроразрядный ArF-лазер (Coherent, COMPex 102). Основные технические параметры лазера приведены в таблице.

Для получения узкополосного излучения в задающем генераторе (ЗГ) использовался оптический резонатор, схематически изображенный на рис. 1. Дифракционная решетка 2400 Groove/mm устанавливалась в режиме автоколлимации со вторым порядком отражения. Для увеличения размера падающего пучка перед решеткой использовался призменный телескоп с 10-кратным увеличением по одной координате. Излучение лазера выводилось через прямоугольную призму с полным внутренним отражением. Часть поверхности призмы, обращенная к ЗГ, имела отражательную способность 10%, на другой части поверхности наносилось неотражающее покрытие. Так как ширина спектральной линии генерации непосредственно связана с расходимостью излучения, то размер диафрагм выбирался с учетом длины резонатора. Для получения излучения с шириной спектральной линии 20 pm необходимо, чтобы расходимость пучка излучения была не более $\Theta = 0.3$ mrad только по одной координате. В селективном резонаторе размещались две щелевые диафрагмы размером 6×3 mm вдоль линий дифракционной решетки, что позволяло сформировать узкополосный пучок излучения с уменьшенными потерями в вертикальной плоскости сечения пучка. Для получения линейно поляризованного излучения окна лазерной камеры располагались под углом Брюстера к оптической оси резонатора. Степень поляризации выходного пучка при максимальной интенсивности составляла не более 0.9.

Оптическая схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Взаимодействие лазерного излучения с насыщенными парами нитробензола (~ 0.21 Torr) происходило в газовой кювете из нержавеющей стали при комнатной температуре $T = 298$ K. На торцах кюветы устанавливались кварцевые окна марки КУ-1, пропускающие с минимальными потерями флуоресценцию оксида азота в области $200-250$ nm. Кювета предварительно откачивалась турбомолекулярным насосом (ILMVAC, Turbo-V 81-AG) до 10^{-5} Pa. Напуск исследуемой смеси пары нитробензол/инертный газ или атмосферный воздух в кювету осуществлялся регулятором массового расхода (MKS, GE50A013500RMV020). Для временных параметров синхронизации и задержек регистрирующей спектральной аппаратуры и лазерного источника использовался управляемый двухканальный генератор импульсов (Digit-EL, PG-872).

Регистрация флуоресценции с возбужденных уровней NO $A^2\Sigma$, $D^2\Sigma$, $C^2\Pi$ производилась перпендикулярно падающему излучению. Кварцевая линза L собирала рассеянное излучение и формировала изображение области взаимодействия на входной щели монохроматора.

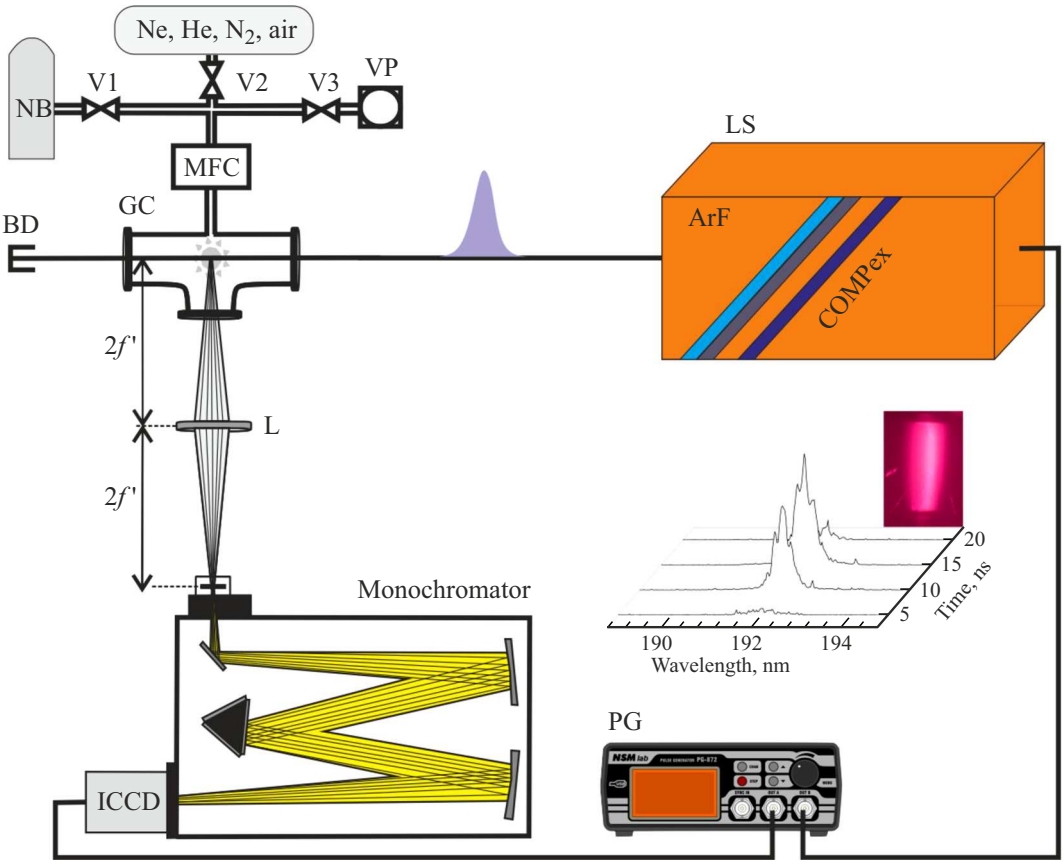

Рис. 2. Экспериментальная установка: LS — ArF-лазер, PG — импульсный генератор задержек, GC — газовая кювета, BD — поглотитель пучка, L — собирающая линза $F = 150$ mm, монохроматор с фокальной длиной 500 mm, ICCD — интенсивная CCD-камера, MFC — контроллер напуска, V1–V3 — электрические клапана, VP — вакуумный насос.

Спектральная селекция рассеянного света осуществлялась монохроматором (Shamrock, SR-500i) с фокусным расстоянием 500 mm. Временные и амплитудные характеристики флуоресценции снимались камерой iStarICCD (AndorTechnology, DH720-18F-03) с разрешением менее 5 ns при квантовой эффективности фотокатода $\sim 10\%$ в области 200–250 nm. Полученные экспериментальные спектры флуоресценции оксида азота сопоставлялись в программных продуктах моделирования спектров LIFBase, LIFSim [13,14]. Энергия лазерного излучения измерялась калориметром (Gentec-EO).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Стадия фотофрагментации нитробензола

Для фотофрагментации нитробензола использовалось излучение ArF-лазера с центральной длиной волны 193.3 nm. Сечение поглощения нитробензола для воздействующего излучения показано на рис. 3. Фотокинетические реакции фотофрагментации димера нитробензола на оксиды азота и мономер нитробензола представлены следующим образом [16]:

$$C_6H_5NO_2 + h\nu \rightarrow C_6H_5O + NO,$$

$$E_{diss} = 0.79\,\text{eV}, \quad (1)$$

$$C_6H_5NO_2 + h\nu \rightarrow C_6H_5 + NO_2,$$

$$E_{diss} = 3.15\,\text{eV}, \quad (2)$$

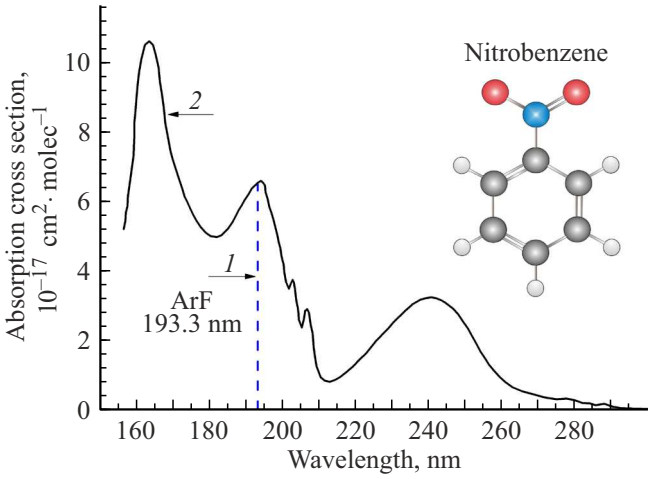

Рис. 3. Взаимодействие лазерного излучения 193.3 nm с нитробензолом: *1* — излучение ArF лазера, *2* — экспериментальное сечение поглощения нитробензола [15].

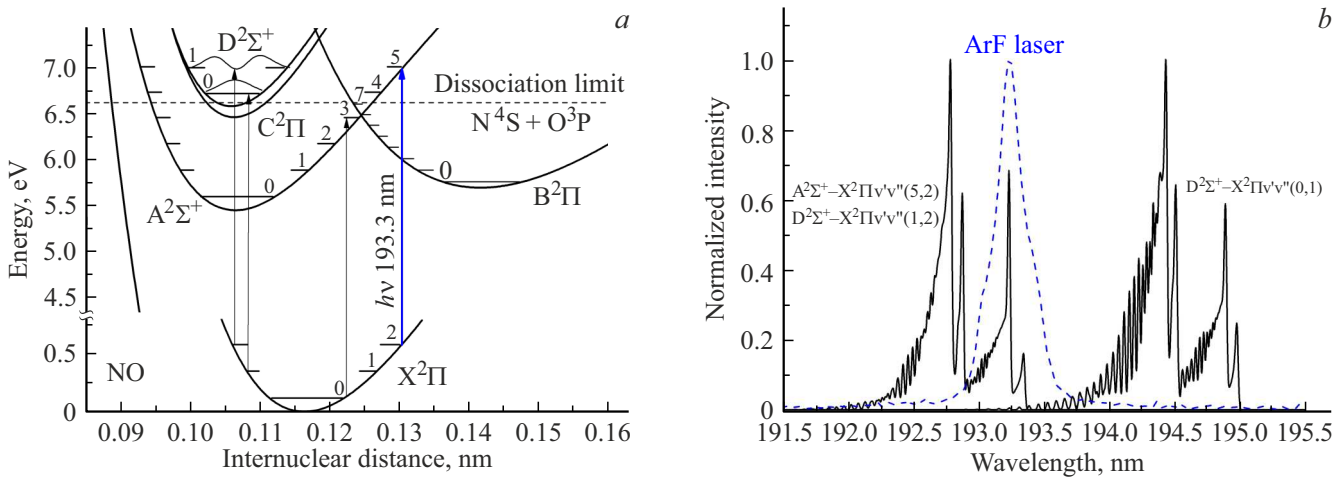

Рис. 4. (*a*) Кривые потенциальной энергии NO. (*b*) Расчетный спектр поглощения LIFBase для NO $A^2\Sigma$, $D^2\Sigma$, $B^2\Pi$.

$$C_6H_5NO_2 + \nu \rightarrow C_6H_5NO + O,$$

$$E_{\text{diss}} = 3.96\,\text{eV}. \qquad (3)$$

Для последующего ЛИФ-процесса в модели рассматриваются реакции (1) и (2) с целью получения колебательно-возбужденных состояний N $X^2\Pi$ ($\upsilon'' > 0$). Образующаяся при фотофрагментации колебательная населенность NO $X^2\Pi$ отличается соотношением концентрации молекул от распределения Больцмана естественного атмосферного NO $X^2\Pi$ ($\upsilon'' = 0/1/2$) – $1/10^{-4}/10^{-8}$ при $T = 300\,\text{K}$ [17]. В течение длительности импульса лазерного взаимодействия оставшаяся энергия после диссоциации нитробензола может расходоваться на возбуждение NO $X^2\Pi$ и на вторичную диссоциацию NO_2. По фотокинетическому каналу (1) происходит образование оксида азота через нитро-нитратную перегруппировку ONO, по каналу (2) осуществляется непосредственный гомолитический разрыв связи. Образованные по каналу (1) молекулы NO $X^2\Pi$,v'' обладают распределением населённости по уровням NO $X^2\Pi$ $\upsilon''(0/1/2)-(1/0.3/0.1)$ [18,19].

Время фрагментации нитробензола для длины волны 193 nm рассчитано в работе [20] с использованием квантово-химического расчета возбуждающей энергии методом зависящей от времени теории функционала плотности (time-dependent density functiona ltheory,TD-DFT). Для реакции (1) время составляет 900 ps, а реакция (2) происходит существенно быстрее — за 48 ps. В течение длительности (10 ns) импульса лазерного воздействия на длине волны 193 nm отмечается ветвление каналов диссоциации с соотношением продуктов NO_2/NO= 3.125(±37.5%). Вторичная фотодиссоциация характеристических фрагментов NO_2 на длине волны 193 nm за время 41.8 ps может образовать колебательно-возбужденные молекулы NO $X^2\Pi$, υ'' с инвертированной населенностью [21–25]. Бимодальная форма распределения колебательной населенности обладает двумя максимумами — NO $X^2\Pi$ ($\upsilon'' = 5$) и ($\upsilon'' = 14$) — из-за протекания различных по пороговой энергии фотокинетических реакций:

$$NO_2X^2A_1 + h\nu(193\,\text{nm}) \rightarrow NO_2A^2B_2$$

$$\rightarrow NO\,X^2\Pi,\ \nu''(14) + O^3P, \qquad \lambda < 398\,\text{nm}, \qquad (4)$$

$$NO_2X^2A_1 + h\nu(193\,\text{nm}) \rightarrow NO_2B^2B_2$$

$$\rightarrow NO\,X^2\Pi,\ \nu''(5) + O^1D, \qquad \lambda < 244\,\text{nm}, \qquad (5)$$

3. Лазерно-индуцированная флуоресценция молекулы NO $X^2\Pi$

Энергия фотонов излучения ArF-лазера 6.41 eV соответствует поглощению на высоких вращательных уровнях NO $B^2\Pi$ — $X^2\Pi$ (7, 0), $A^2\Sigma$ — $X^2\Pi$ (3, 0) и $D^2\Sigma X_2\Pi$ (0, 1), которые показаны на моделированных спектрах LIFBase на рис. 4, *b*. При индуцированном возбуждении NO $X_2\Pi$ при давлении 0.11 Torr в работе [26] получена флуоресценция NO $B^2\Pi$–$X^2\Pi$ ($7, \upsilon''$). Наличие в спектре дополнительной флуоресценции переходов NO $A^2\Sigma$–$X^2\Pi$ (3, v") и $C_2\Pi$ — $X^2\Pi$ (0,1) объясняется столкновительным перераспределением вращательной энергии. О слабом поглощении на переходе NO $D^2(\upsilon' = 0)$–X^2 ($\upsilon'' = 1$, $J'' = 26.5$) сообщалось в [27] при возбуждении излучением ArF-лазера молекулы NO $X^2\Pi$ с давлением 2 Torr в ячейке. Регистрируемая флуоресценция сравнивалась с эмиссионным спектром NO, получаемым при взаимодействиях излучения лазера в пламени горения пропана. В процессе горения при температуре $T = 1750\,\text{K}$ оксид азота образуется по механизму Зельдовича. Рост флуоресценции с NO $D^2\Sigma$ ($\upsilon' = 0$) объясняется увеличением населенности вращательных состояний NO $X^2\Pi$ ($\upsilon'' = 1$, $J'' = 26.5$) в результате поглощения излучения ArF-лазера.

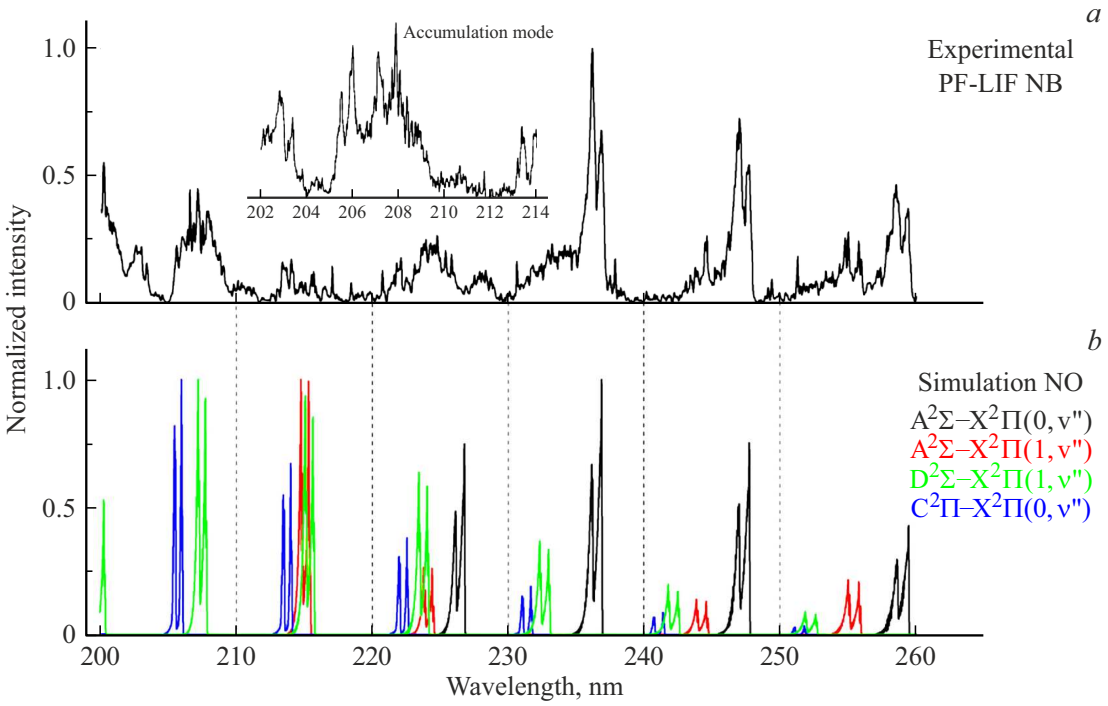

Рис. 5. (*a*) Экспериментальный эмиссионный спектр NO процесса ФФ-ЛИФ нитробензола, на вставке в режиме накопления показана селективность переходов. (*b*) Расчетный спектр эмиссии LIFBase для NO $A^2\Sigma-\Sigma^2\Pi$ $v'v''$ (0-1,v''), NO $D^2\Sigma-X^2\Pi$ $v'v''$ (1, v'') и NO $C^2\Pi-X^2\Pi$ $v'v''$(0, v'').

Поглощение подсистемой $\Omega = 3/2$ электронно-колебательных переходов NO $D^2\Sigma-X^2\Pi$ (1, 2) и $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (5, 2) находится в центре спектрального контура лазерного излучения. Вероятность поглощения NO $A^2\Sigma$ на длине волны ArF-лазера выше, чем у NO$D^2\Sigma$, судя по коэффициентам поглощения, которые существенно различаются: NO $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (5,2) $A_{v',v''} = 1.751 \cdot 10^6$, NO $D^2\Sigma-X^2\Pi$ (1,2) $A_{v',v''} = 1.275 \cdot 10^4$.

Электронно-колебательные уровни состояний NO $D^2\Sigma$ ($v' = 1$) и NO $A^2\Sigma$ ($v' = 5$) находятся выше предела диссоциации NO $X^2\Pi$ 6.496 eV и близки по энергии $\sim 60\,\mathrm{cm}^{-1}$. Время жизни данных предиссоциативных уровней равно 16 ± 1 ns для NO $D^2\Sigma$ ($v' = 1$) и 136 ± 8 ns для NO $A^2\Sigma$ ($v' = 5$). Электронно-колебательные переходы на эти уровни изучались с использованием фотовозбуждения NO $X^2\Pi$ от эмиссионной линии 179.9 nm йодной газоразрядной лампы. Сообщалось об образовании возбужденных молекул с заселенностью на уровнях NO $A^2\Sigma$ ($v' = 5$) или NO $D^2\Sigma$ ($v' = 1$) и регистрировалась флуоресценция с колебательно-вращательного уровня NO $A^2\Sigma$ ($v' = 5$, $K' = 9$). Также не исключался вклад в интенсивность флуоресценции энергетического обмена VET между NO $A^2\Sigma$ ($v' = 5$) или NO $D^2\Sigma$ ($v' = 1$) [28–31]. Путем двухфотонного возбуждения при исследованиях флуоресценции нижележащих колебательных состояний NO $A^2\Sigma$ ($v' = 4$), NO D^2 ($v' = 0$) также подтверждалась возможность передачи энергии NO $A^2\Sigma \to D^2\Sigma$ [32].

При взаимодействии излучения ArF-лазера 20 mJ/cm^2 в кювете с концентрацией насыщенного пара нитробензола полученный нами спектр флуоресценции NO сравнивается с моделированными спектрами LIFBase на рис. 5. Спектр регистрировался в режиме сканирования при повороте дифракционной решетки монохроматора с шагом 10 nm и накоплением сигнала по 10 импульсов. Время интегрирования устанавливалось на камере равным 200 ns с момента появления сигнала лазерного рассеяния на несмещенной собственной частоте. При большем накоплении сигнала до 100 импульсов на рис. 5, *a* качественно показываются разделенные переходы флуоресценции NO $C^2\Pi-X^2\Pi$ (0,2) и NO $D^2\Sigma-X^2\Pi$ (1,4). Наличие переходов NO $C^2\Pi-X^2\Pi$ (0, v'') может быть объяснено гетерогенным взаимодействием между NO $D^2\Sigma$ ($3p\sigma$) и NO $C^2\Pi$ ($3p\pi$) из-за схожести первой орбитали и рассматривается как основной механизм деактивации NO $D^2\Sigma$ [31,33].

Следующим фактором уменьшения эмиссионной способности состояния NO $D^2\Sigma$ является расселение состояний NO $D^2\Sigma$ ($v' = 1$) и NO $C^2\Pi$ ($v' = 0$) за счет оптических излучательных переходов. Известно, что в экспериментах с использованием синхротронного излучения и импульсного лазерного фотолиза на 165 nm зарегистрирован переходы NO $D^2\Sigma-A^2\Sigma$ (1,1)

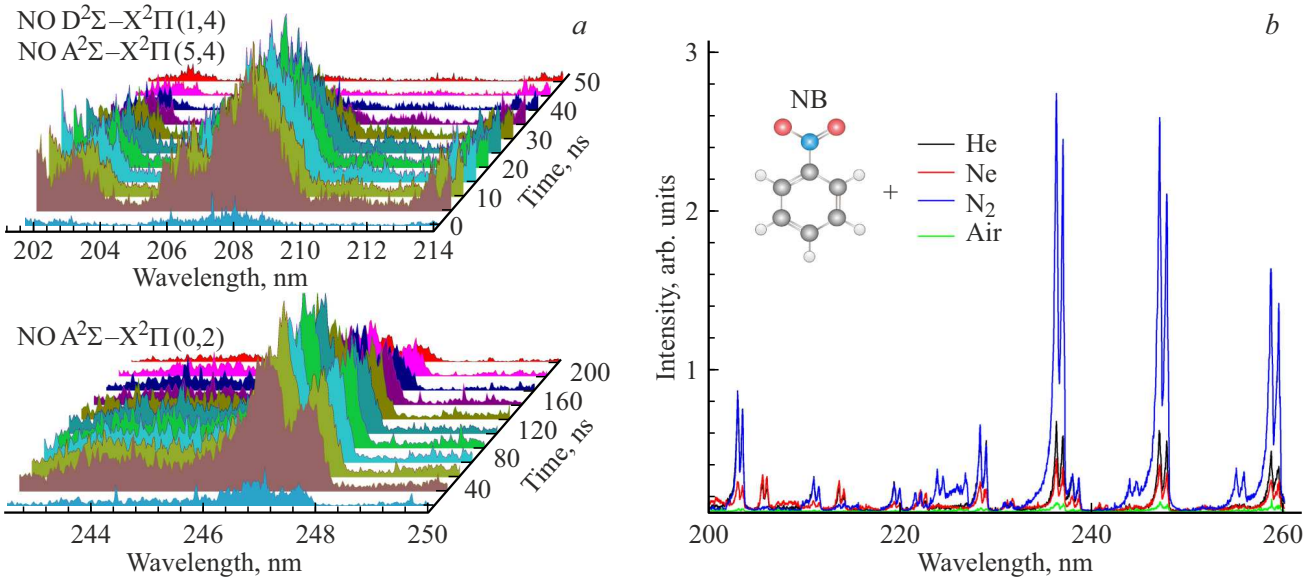

Рис. 6. (*a*) Кинетическая серия эмиссионных спектров NO $A^2\Sigma-X^2\Pi$, $v'v''(0,2)$ и $v'v''(5,4)$. (*b*) Спектр эмиссии NO в среде различных газов.

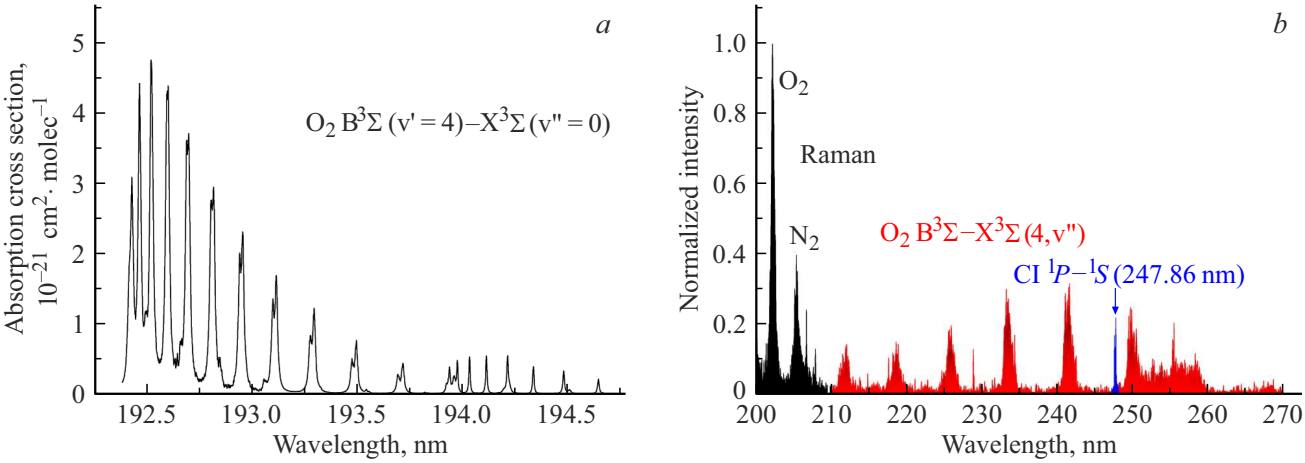

Рис. 7. (*a*) Спектр поглощения O_2 $B^3\Sigma$ $(v'=4)-X^3\Sigma(v''=0)$ [42]. (*b*) Спектр флуоресценции воздуха атмосферного давления, возбуждаемого излучением ArF-лазера.

на длине волны 1.069 um и NO $C^2\Pi-A^2\Sigma$, $v'v''(0,0)$ — 1.22 um [34–36]. Силы осцилляторов каскадного механизма расселения экспериментально определены для переходов NO $C^2\Pi-A^2\Sigma$ при $f_{os}=0.7$ и NO $D^2\Sigma-A^2\Sigma$ при $f_{os}=0.18$, что согласуется с интенсивностью наблюдаемой эмиссии NO $A^2\Sigma-X^2\Pi$ $(0-1,\ v'')$ [37]. На практике механизм каскадного фотовозбуждения NO $A^2\Sigma\rightarrow D^2\Sigma$ в диапазоне 1.06–1.15 um позволил методом двухфотонной ЛИФ эффективно селектировать детектируемый сигнал при взаимодействии дальнего УФ-С лазерного излучения с атмосферным оксидом азота [38].

На рис. 6, *a* показана кинетическая серия части спектра флуоресценции NO $D^2\Sigma$ и $A^2\Sigma$ в процессе ФФ-ЛИФ нитробензола в кювете при $T=298$ K. Регистрируемое время эмиссии в области 208 nm составляет порядка 35 ns, что превышает величину радиационного времени жизни NO $D^2\Sigma$, равного 18 ns, и длительность воздействующего импульса излучения лазера 10 ns. Экспериментальная длительность флуоресценции, превышающей время жизни NO $D^2\Sigma$, может свидетельствовать об энергетическом обмене NO $A^2\Sigma\rightarrow D^2\Sigma$. Радиационный переход NO $D^2\Sigma-X^2\Pi$ (1,4) при $k_{em}=4.927\cdot10^6\,s^{-1}$ происходит значительно быстрее перехода NO $A^2\Sigma-X^2\Pi$ (0,2) при $k_{em}=6.774\cdot10^5\,s^{-1}$.

На рис.6,b изображено тушение возникающей флуоресценции оксида азота в смеси паров нитробензола и различных газов с общем давлением 1 atm. На полученных спектрах наиболее сильное

тушение наблюдается при взаимодействиях в атмосферном воздухе. На примере исследований нижележащих возбужденных колебательных уровней кислород обладает высокими константами скоростей тушения: $k_Q = 5.4 \pm 0.22 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$ для NO $D^2\Sigma$ $(v' = 0)$ и $k_Q = 1.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$ для NO $A^2\Sigma$ $(v' = 0{-}4)$ [30,32,39].

В случае использования в кювете азотной среды наблюдается значительный рост флуоресценции состояния NO $A^2\Sigma$ $(v' = 0)$, обусловленный процессами электронной (EET) и колебательной (VET) передачи энергии [40,41]:

$$\mathrm{NO}\ X^2\Pi(v'' = 2) + h\nu \rightarrow \mathrm{NO}\ A^2\ \Sigma(v' = 5),$$

$$D^2\Sigma\ (v' = 1) \rightarrow C^2\Pi\ (v' = 0), \tag{6}$$

$$\mathrm{NO}\ A^2\Sigma\ (v' = 5), \qquad D^2\Sigma(v' = 0, 1),$$

$$C^2\Pi\ (v' = 0) + N_2X^1\Sigma \rightarrow N_2A^3\Sigma\ (v' = 0, 1) + \mathrm{NO}\ X^2\Pi, \tag{7}$$

$$N_2A^3\Sigma(v' = 0, 1) + \mathrm{NO}\ X^2\Pi(v'' = 0)$$

$$\leftarrow N_2X^1\Sigma(v'' = 0 - 2) + \mathrm{NO}\ A^2\Sigma(v' = 0 - 2). \tag{8}$$

Поскольку прямое оптическое возбуждение основного состояния N_2 $X^1\Sigma$ на электронный уровень N_2 A^3 запрещено спин-орбитальным взаимодействием, то существует возможность только столкновительной деактивации высоковозбужденных уровней NO. Происходит процесс тушения молекулами N_2 $X^1\Sigma$ возбужденных состояний NO $A^2\Sigma$, $D^2\Sigma$ и $C^2\Pi$ при k_Q (7) $= 2.6 \pm 0.2 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$ с образованием N_2 $A^3\Sigma$ $(v' = 0, 1)$. В результате происходит безызлучательная электронно-колебательная передача энергии на уровень $\mathrm{NO}A^2\Sigma$ $(v' = 0 - 2)$ при k_{ET} (8) $= 15 \pm 3 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm^3mol^{-1}s^{-1}}$ с отношением заселенности колебательных уровней $1.0 : 0.15 : 0.014$ [32,42].

Известно, что при взаимодействии излучения ArF-лазера в атмосферном воздухе возникает сопутствующая флуоресценция полосы Шуман–Рунге $O_2B^3\Sigma$ $v'(4) - X^3\Sigma v''(0)$ [26,27,43,44]. Для перехода NO $A^2\Sigma{-}X^2\Pi$, $v'v''(0-3, 0)$ экспериментально точно измерены сечения поглощения в интервале от $(1-3) \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm^2mol^{-1}}$ с использованием различных методик [45,46]. Согласно расчетным значениям по коэффициентам LIFBase для колебательно-возбужденного перехода NO $A^2\Sigma{-}X^2\Pi v'v''(5{,}2)$ сечение поглощения порядка 10^{-18}. На рис. 7, *a* сечение поглощение кислорода для центральной длины волны лазера 193.34 nm при спектральной ширине 300 pm находится в интервале $4.5 \cdot 10^{-23}{-}7.01 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{cm^2mol^{-1}}$, что существенно меньше сечения поглощения оксида азота. Чтобы получить флуоресценцию кислорода O_2 $B^3\Sigma$, в эксперименте была повышена плотность энергии лазерного излучения до $100\,\mathrm{mJ/cm^2}$ (рис. 7, *b*). При такой плотности энергии в спектре регистрируется сопутствующее спонтанно-комбинационное рассеяние кислорода и азота. Также стоит отметить наличие в спектре флуоресценции атомарного углерода C I, которая образуется при взаимодействиях с CO_2 в атмосферном воздухе. В работе [26] определено время жизни флуоресценции O_2 $B^3\Sigma$ $(v' = 4)$, равное 10^{-12} s, тем самым представляется возможность селектировать флуоресценцию оксида азота по времени при использовании более скоростных систем регистрации.

Выводы

Рассмотрены процессы взаимодействия лазерного излучения дальнего УФ-С диапазона с паровой фазой нитробензола при использовании метода ФФ-ЛИФ. После фотофрагментации основной молекулы происходит лазерно-индуцированное возбуждение не только NO $D^2\Sigma - X^2\Pi$ (1,2), но и NO $A^2\Sigma - X^2\Pi$ (5,2). Обнаружено, что молекулярный азот способствует усилению флуоресценции состояния NO $A^2\Sigma$ $(v' = 0)$ за счет VET-передачи энергии на метастабильный уровень N_2 $A^3\Sigma$ при тушении NO $D^2\Sigma$ и $A^2\Sigma$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWRM-2021-0014)и при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов

А.В. Пучикин: разработка концепции, проведение исследования, написание текста; Ю.Н. Панченко: администрирование, редактирование текста, утверждение окончательного варианта статьи; М. В. Андреев: статистическая обработка данных; В.Е. Прокопьев: проведение статистического анализа, разработка методологии.

Список литературы

[1] M.O. Rodgers, K. Asai, D.D. Davis. Appl. Opt., **19** (21), 3597 (1980). DOI: 10.1364/AO.19.003597

[2] C.L. Sam, J.T. Yardley. Chem. Phys. Lett., **61**, 509–512 (1979). DOI: 10.1016/0009-2614(79)87161-4

[3] A.V. Puchikin, Yu.N. Panchenko, S.A. Yampolskaya, M.V. Andreev, V.E. Prokopiev. J. Lumin., **263**, 120073 (2023). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120073

[4] K.A. Rahman, K.S. Patel, M.N. Slipchenko, T.R. Meyer, Zh. Zhang, Y. Wu, J.R. Gord, S. Roy. Appl. Opt., **57** (20), 5666 (2018). DOI: 10.1364/AO.57.005666

[5] A.V. Puchikin, Yu.N. Panchenko, S.A. Yampolskaya, M.V. Andreev, V.E. Prokopiev. J. Lumin., **268**, 120412 (2024). DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120412

[6] T. Arusi-Parpar, D. Heflinger, R. Lavi. Appl. Opt., **40** (36), 6677 (2001). DOI: 10.1364/AO.40.006677
[7] C.M. Wynn, S. Palmacci, R.R. Kunz, K. Clow, M. Rothschild. Appl. Opt., **47** (31), 5767 (2008). DOI: 10.1364/AO.47.005767
[8] J.S. Schendel, R.E. Stickel, C.A. van Dijk, S.T. Sandholm. Appl. Opt., **29**, 4924–4937 (1990). DOI: 10.1364/AO.29.004924
[9] D. Wu, J.P. Singh, F.Y. Yueh, D.L. Monts. Appl. Opt., **35** (21), 3998 (1996). DOI: 10.1364/AO.35.003998
[10] B. Funke, M. López-Puertas, T. von Clarmann, G.P. Stiller, H. Fischer, N. Glatthor, U. Grabowski, M. Höpfner, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, G. Mengistu Tsidu, M. Milz, T. Steck, D.Y. Wang. J. Geophys. Res., **110**, D09302 (2005). DOI: 10.1029/2004JD005225
[11] C.A. Cruse, J.V. Goodpaster. Anal. Chim. Acta, 1185, 339042 (2021). DOI: 10.1016/j.aca.2021.339042
[12] O.S. Khalil, H.G. Bach, S.P. McGlynn. J. Mol. Spectrosc., **35**, 455–460 (1970). DOI: 10.1016/0022-2852(70)90186-4
[13] J. Luque, D.R. Crosley. LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5), SRI International Report MP 99–009 (1999). https://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase
[14] W.G. Bessler, C. Schulz, V. Sick, J.W. Daily. Proc. Third Joint Meeting US Sec. Combust. Inst., **105**, 1 (2003). https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92818989
[15] S. Nagakura, M. Kojima, Y. Maruyama. J. Mol. Spectrosc., **13**, 174–192 (1964). DOI: 10.1016/0022-2852(64)90066-9
[16] D.B. Galloway, J.A. Bartz, L.G. Huey, F.F. Crim. J. Chem. Phys., **98**, 2107 (1993). DOI: 10.1063/1.464188
[17] D. Heflinger, T. Arusi-Parpar, Y. Ron, R. Lavi. Opt. Commun., **204**, 327–331 (2002). DOI: 10.1016/S0030-4018(02)01250-6
[18] N. Daugey, J. Shu, I. Bar, S. Rosenwaks. Appl. Spectrosc., **53**, 57–64 (1999). DOI: 10.1366/0003702991945227
[19] C. Tanjaroon, C.J. Lue, S.W. Reeve, S.D. Allen, J.B. Johnson. Chem. Phys. Lett., **641**, 33 (2015). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.10.051
[20] M.-F. Lin, Y.T. Lee, C.-K. Ni, S. Xu, M.C. Lin. J. Chem. Phys., **126** (6), 064310 (2007). DOI: 10.1063/1.2435351
[21] K. Tsuji, M. Ikeda, J. Awamura, A. Kawai, K. Shibuya. Chem. Phys. Lett., **374**, 601–607 (2003). DOI: 10.1016/S0009-2614(03)00774-7
[22] I. Wilkinson, M.P. Miranda, B.J. Whitaker. J. Chem. Phys., **131**, 054308 (2009). DOI: 10.1063/1.3194286
[23] F. Sun, G.P. Glass, R.F. Curl. Chem. Phys. Lett., **337**, 72–78 (2001). DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00149-X
[24] G. Hancock, M. Morrison. Mol. Phys., **103**, 1727–1733 (2005). DOI: 10.1080/00268970500086161
[25] A. Coroiu, D. Parker, G. Groenenboom, J. Barr, I.T. Novalbos, B.J. Whitaker. Eur. Phys. J. D, **38**, 151–162 (2006). DOI: 10.1140/epjd/e2006-00029-y
[26] K. Shibuya, F. Stuhl. J. Chem. Phys., **76**, 1184–1186 (1982). DOI: 10.1063/1.443043
[27] A.M. Wodtke, L. Huwel, H. Schluter, G. Meijer, P. Andersen, H. Voges. Opt. Lett., **13**, 910–912 (1988). DOI: 10.1364/OL.13.000910
[28] E. Miescher. J. Mol. Spectrosc., **53**, 302 (1974). DOI: 10.1016/0022-2852(74)90133-7
[29] T. Hikida, T. Ishimaru, I. Sannomiya, Y. Mori. Chem. Phys. Lett., **102**, 254–258 (1983). DOI: 10.1016/0009-2614(83)87402-8
[30] T. Hikida, T. Suzuki, Y. Mori. Chem. Phys., **118**, 437–444 (1987). DOI: 10.1016/0301-0104(87)85076-0
[31] J. Luque, D.R. Crosley. J. Chem. Phys., **112**, 9411–9416 (2000). DOI: 0.1063/1.481560
[32] J. Luque, D.R. Crosley. J. Phys. Chem. A, **104**, 2567–2572 (2000). DOI: 10.1021/jp993159a
[33] F. Lahmani, C. Lardeux, D. Solgadi. Chem. Phys. Lett., **81**, 531–536 (1981). DOI: 10.1016/0009-2614(81)80457-5
[34] M.C. Lin. IEEE J. Quant. Electr., **10**, 516–521 (1974). DOI: 10.1109/jqe.1974.1068181
[35] A.B. Callear, M.J. Pilling. Trans. Faraday Soc., **66**, 1618-1634 (1970).DOI: 10.1039/TF9706601618
[36] O.B. D'azy, R. López-Delgado, A. Tramer. Chem. Phys., **9**, 327–338 (1975). DOI: 10.1016/0301-0104(75)80072-3
[37] K.L. Wray. JQSRT, **9**, 255–276 (1969). DOI: 10.1016/0022-4073(69)90090-9
[38] J.D. Bradshaw, M.O. Rodgers, S.T. Sandholm, S. KeSheng, D.D. Davis. J. Geophys. Res., **90**, 12861–12873 (1985). DOI: 10.1029/JD090iD07p12861
[39] J.B. Nee, C.Y. Yuan, J. Hsu, W.J. Chen, J.C. Yang. Chem. Phys., **315**, 81–86 (2005). DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.03.013
[40] A.B. Callear, I.W.M. Smith. Trans. Faraday Soc., **61**, 2383–2394 (1965). DOI: 10.1039/TF9656102383
[41] D.D. Stedman, J. Meyer, D.W. Setser. J. Am. Chem. Soc., **90**, 6856–6858 (1968). DOI: 10.1021/ja01026a060
[42] W.G. Clark, D.W. Setser. J. Phys. Chem., **84**, 2225–2233 (1980). DOI: 10.1021/j100455a003
[43] K. Yoshino, J.R. Esmond, A.S.-C. Cheung, D.E. Freeman, W.H. Parkinson. Planet. Space Sci., **40**, 185–192 (1992). DOI: 10.1016/0032-0633(92)90056-T
[44] M.P. Lee, R.K. Hanson. JQSRT, **36**, 425–440 (1986). DOI: 10.1016/0022-4073(86)90098-1
[45] M. Wang, S. C. Connolly, D.S. Venables. JQSRT, **323** 109050 (2024). DOI:10.1016/j.jqsrt.2024.109050
[46] W.F. Chang, G. Cooper, C.E. Brion. Chem. Phys., **170**, 111–121 (1993). DOI: 10.1016/0301-0104(93)80097-S