

УДК 535.212

МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОКСИДА АЗОТА В ИНТЕНСИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ПОЛЯХ

© 2019 г. А. В. Пучикин^{1, *}, Ю. Н. Панченко¹, В. Ф. Лосев¹, С. М. Бобровников²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы
им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

*E-mail: apuchikin@mail.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований свечения NO-радикалов в филаменте фемтосекундного излучения, образованного в газовой среде N_2/NO_2 с общим давлением до 1 атм. Показано, что в регистрируемом спектре свечения филамента, наблюдаются эмиссионные переходы $A^2\Sigma^+(v' = 0-2) - X^2\Pi(v'' = 0-5)$ молекул NO при концентрации газа NO_2 до 10 млрд^{-1} . Промонстрировано, что интенсивность свечения молекул NO А-Х повышается с ростом давления азота, за счет межмолекулярной безызлучательной передачи энергии с метастабильного уровня $A^3\Sigma_u^+$ молекулы N_2 на электронный уровень $A^2\Sigma^+$ молекулы NO.

DOI: 10.1134/S0367676519030189

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диоксид азота NO_2 является токсичным веществом, содержание которого зачастую превышает нормы ПДК в окружающей среде вблизи промышленных и производственных зон крупных городов. Использование лидарных систем позволяет быстро и оперативно выявлять источник выброса в атмосферу химически опасных веществ на большом расстоянии. Одним из наиболее эффективных лидарных методов обнаружения низких концентраций опасных веществ в атмосферном воздухе является лазерная фотофрагментация вещества с последующей флуоресценцией фрагментов (ЛФ/ЛИФ). Использование в данном методе каскадного механизма возбуждения молекул и их фрагментов, предполагает наличие двух последовательных импульсов или одностороннего импульса в наносекундном диапазоне длительностей [1].

Пико и фемтосекундные импульсы излучения получили наибольшее распространение в методе многофотонной ионизации молекул исследуемого вещества (REMPI) [2]. Развитие ЛИФ при воздействии лазерного излучения фемтосекундной длительности было показано в работах [3–6]. В работах Лопез–Мартинеса и др. [3, 4] отмечается, что регистрируемый спектр флуоресценции обусловлен

эмиссионными переходами с электронно-колебательных уровней $A^2\Sigma^+(v' = 0,1) - X^2\Pi(v'' = 0)$ молекул NO после фотодиссоциации молекул NO_2 при поглощении излучения с длиной волны $\lambda = 400 \text{ нм}$ и длительностью импульса $t_{\text{имп}} = 300-500 \text{ фс}$. Авторами была предложена физическая модель, в которой молекулы NO_2 после поглощения 3-х фотонов заселяют ридберговское состояние $3s\sigma^2\Sigma^+$ с последующей их диссоциацией и образованием возбужденных молекул NO (А). Авторами в работе [5] также делается заключение, что образование молекулы NO в состоянии $A^2\Sigma^+$, протекает через диссоциацию ридберговского состояния $NO_2 3s\sigma^2\Sigma^+$. Исследования проводились на газовой смеси $NO_2/Ar-1/99$ с использованием двух фемтосекундных лазерных источников с длинами волн 400 нм и 266 нм. В проводимых экспериментах было показано, что поглощение одиночного фотона с $\lambda = 266 \text{ нм}$ молекулой NO $A^2\Sigma^+$ возникал молекулярный ион NO^+ .

Следует отметить, что представленные выше эксперименты проводили в кюветках с чистым газом NO_2 или с добавками инертного газа, в случае формирования филамента в атмосферном воздухе в нем возникала интенсивная шумовая флуо-

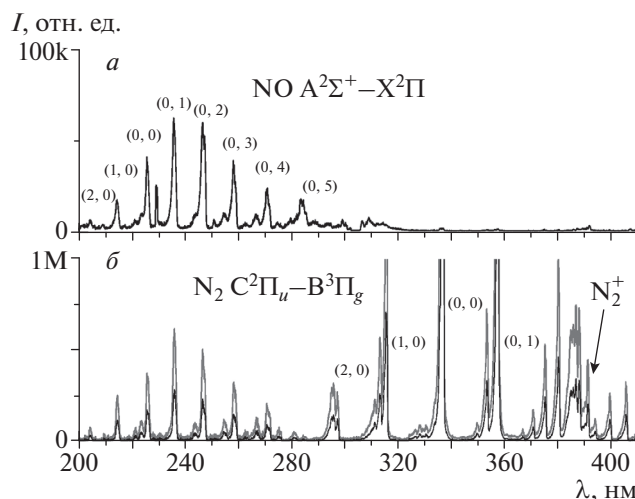


Рис. 1. Спектр флуоресценции молекул NO_2 : *a* – фотодиссоциация молекул NO_2 , *б* – флуоресценция молекул NO при добавлении азота: $P_{\text{N}_2} = 0.5$ атм (черный спектр), $P_{\text{N}_2} = 1$ атм (серый спектр).

ресценция, обусловленная образованием в плазме молекул O_3 и NO [6].

Таким образом, целью данной работы являлась возможность использования ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения низких концентраций NO_2 в газовой среде N_2/NO_2 с общим давлением до 1 атм при использовании фемтосекундного зондирующего лазерного пучка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

В экспериментах использовалось излучение титан-сапфировой лазерной системы с длиной волны 950 нм и длительностью импульса 50 фс [7]. Лазерный пучок проходил через фокусирующую линзу с $F = 150$ мм и попадал в кювету, наполненную газовой смесью N_2/NO_2 с общим давлением от 10^{-1} до $3 \cdot 10^5$ Па. Концентрация млрд $^{-1}$ уровня оксида азота достигалась несколькими циклами разбавления концентрации NO_2 1000 млн $^{-1}$ гелием путем набора и вакуумной откачки турбомолекулярным насосом марки STP. Интенсивность лазерного излучения в области фокальной перетяжки изменялась при снижении энергии излучения, а также за счет внесения в оптическую систему астигматической aberrации на фокусирующей линзе.

Для регистрации спектрального состава свечения филамента использовали монохроматор Shamrock SR-500i с голографической дифракционной решеткой 1800 штр. \cdot мм $^{-1}$ и квантовой эффективностью $\sim 65\%$ в диапазоне длин волн 220–300 нм. Временные и амплитудные характеристики снимали камерой Andor iStar ICCD DH712-18F-03-Gen II с

разрешением менее 5 нс. На монохроматор подавался световой поток, распространяющийся в направлении, перпендикулярном падающему излучению, при этом обеспечивался режим сканирования и накопления сигнала по 100 импульсов с регулированием временной задержки относительно излучения. Полученные экспериментальные спектры флуоресценции сопоставлялись в программе моделирования спектров LIFBASE. Спектр лазерного излучения регистрировался спектрометром Avesta ASP150C, энергия излучения измерялась калориметром Gentec-E.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах нами были рассмотрены различные физические условия формирования филамента с возможностью изменения его длины от 2 до 10 мм. Для уменьшения развития сопутствующих эффектов, таких как фазовая самомодуляция, параметрическое взаимодействие и др., интенсивность излучения в плазменном канале не превышала ~ 50 ТВт \cdot см $^{-2}$, при длине филамента ~ 10 мм и его диаметре ~ 0.1 мм. В нашем случае наиболее эффективным способом управления длиной и интенсивностью свечения филамента являлось внесение разной степени астигматической aberrации в оптический тракт транспортировки лазерного пучка.

На рис. 1*a* представлен спектр флуоресценции молекул NO колебательных переходов молекул $\text{NO A}^2\Sigma^+ (v' = 0-2) - \text{X}^2\Pi (v'' = 0-5)$, находящихся в кювете, наполненной NO_2 с давлением $P = 0.1$ Па. Как было показано в работе [4], образование молекул NO в состоянии $\text{A}^2\Sigma^+$ за счет процесса дис-

социации NO_2 происходит за время менее 600 фс при накачке $\lambda = 390\text{--}415$ нм. В нашем случае для образования молекулы NO_2 в ридберговском состоянии $3s\sigma^2\Sigma^+$ необходимо 7 фотонов, общая энергия которых 9.1 эВ приводит к возбуждению с последующей диссоциацией на молекулы NO $A^2\Sigma^+$ преимущественно в нулевом колебательном состоянии: NO_2 $3s\sigma^2\Sigma^+ \rightarrow \text{NO}$ $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0.1$) + O^3P . При сопоставлении экспериментально измеренного спектра флуоресценции NO $A^2\Sigma^+$ с расчетным спектром, полученным в программе LIFBASE, заселенность колебательных уровней имеет вид: $v' = 0 \approx 84\%$, $v' = 1 \approx 13\%$, $v' = 2 \approx 2\%$, что соответствует температуре колебательных уровней $T_v = 1800$ К. Длительность свечения молекул NO $A^2\Sigma^+$ составляла ~ 200 нс.

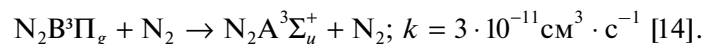
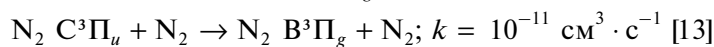
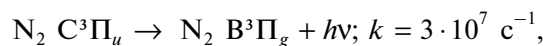
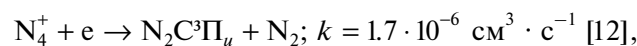
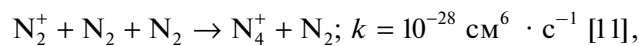
Следует отметить, что в работе [8] при исследовании ЛФ/ЛИФ-метода в наносекундном диапазоне длительностей была продемонстрирована возможность резонансной передачи накопленной энергии с метастабильных уровней молекул N_2 $A^3\Sigma_u^+$ на электронный уровень молекул NO $A^2\Sigma^+$. При этом авторами отмечается, что механизмом заселения триплетного уровня молекул N_2 $A^3\Sigma_u^+$ является релаксация энергии с верхних электронных уровней азота возбуждаемых оптической накачкой.

Для изучения влияния азота на флуоресценцию молекул NO в поле световой волны фемтосекундного диапазона мы добавляли 0.5 или 1 атм N_2 в кювету с NO_2 при $P = 0.1$ Па. В обоих случаях интенсивность эмиссионного перехода NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ существенно возрастала относительно условий использования только NO_2 . В зарегистриро-

ванном спектре свечения филамента, рис. 1б, также наблюдалась вторая положительная система полос флуоресценции молекул N_2 $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ и спектральная линия на длине волны 391.4 нм молекулярного иона первой отрицательной системы N_2^+ $V^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$.

Механизм образования ионов азота N_2^+ рассмотрен в работе [9], где было показано, что такие ионы возникают в результате многофотонного поглощения лазерного излучения высоковозбужденными состояниями N_2^* . Так как прямое фотовозбуждение молекул триплетных состояний N_2 $C^3\Pi_u$, $V^3\Pi_g$, $A^3\Sigma_u^+$ из основного синглетного состояния N_2 $X^1\Sigma_g^+$ запрещено спин-орбитальным взаимодействием, то одним из наиболее вероятных механизмов заселения нейтральных возбужденных молекул N_2 $C^3\Pi_u$ является рекомбинация ионов N_4^+ с электронами [10]. Заселение уровня N_2 $V^3\Pi_g$ происходит на различных колебательных уровнях в результате оптических перехода N_2 $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ и за счет столкновительного тушения N_2 $V^3\Pi_g$ с молекулами N_2 .

Оптический переход N_2 $V^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ в экспериментах не наблюдался, следовательно, заселение N_2 $A^3\Sigma_u^+$ может происходить за счет столкновительного тушения N_2 $V^3\Pi_g$ с молекулами N_2 . Таким образом, основные кинетические реакции, протекающие в плазме филамента и обеспечивающие заселение N_2 $A^3\Sigma_u^+$, следует записать как:



На рис. 2 представлено экспериментально измеренное временное поведение интенсивности свечения спектральных полос N_2 $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ и NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Свечение спектральной полосы NO $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 1)$ запаздывает относительно сигнала N_2 $C^3\Pi_u (v' = 0) - V^3\Pi_g (v'' = 0)$ на 2–3 нс. Измеренное временное поведение сигналов ограничивалось временным разрешением используемой регистрационной аппаратуры ($\Delta t \approx 2$ нс). В экспериментальной работе [10]

при использовании измерительной аппаратуры с более высоким временным разрешением было показано, что при взаимодействии фс импульса излучения с азотом продолжительность времени свечения N_2 $C^3\Pi_u - V^3\Pi_g$ составляло 85 пс.

Из рис. 2 видно, что временной профиль флуоресценции NO $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ задается двумя разными процессами, протекающими в плазме филамента. Передняя часть импульса состоит из короткого выброса интенсивности излучения, вызываемого фо-

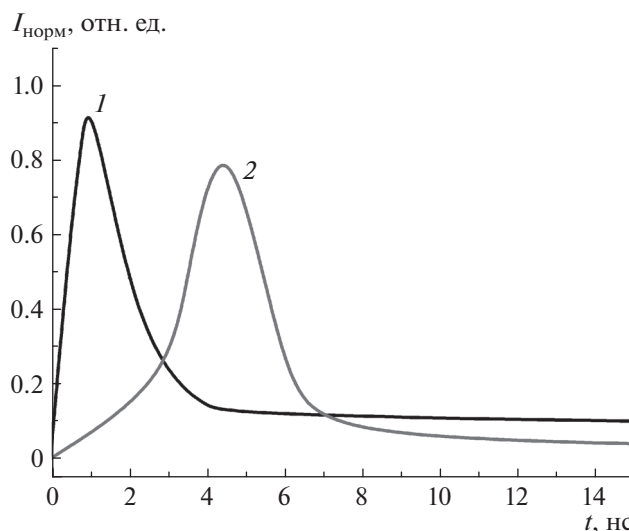
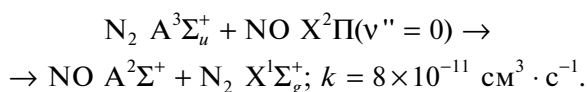
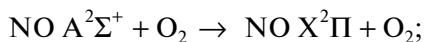


Рис. 2. Временные профили спектральной полосы $N_2 C^3\Pi_u (v' = 0) - B^3\Pi_g (v'' = 0)$ (кривая 1) и $NO A^2\Sigma^+ (v' = 1) - X^2\Pi (v'' = 0)$ (кривая 2).

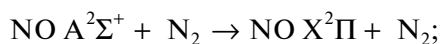
тодиссоциацией с высоковозбужденного уровня $NO_2 3s\sigma^2\Sigma^+$. Спадающая часть импульса флуоресценции характеризуется низкоинтенсивной составляющей длительностью до 5 мкс. Данный процесс обусловлен наличием межмолекулярной безызлучательной передачи энергии с заселенного метастабильного уровня молекулы $N_2 A^3\Sigma_u^+$ на электронный уровень молекулы $NO A^2\Sigma^+$ [15].



В случае добавления более 50 мбар O_2 в кювету с N_2 при $P = 1$ атм и NO_2 при $P = 0.1$ Па. Интенсивность флуоресценции $NO A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ резко падала, за счет подключения дополнительной реакции тушения, увеличивающей величину общей скорости тушения возбужденных состояний $NO A^2\Sigma^+$, [16]:

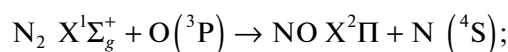
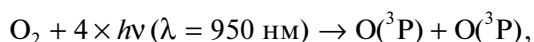


$$k = 1.44 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

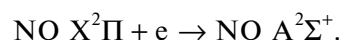


$$k = 3.7 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Кроме того, шумовой сигнал от молекул NO , образованных в результате химических реакций в газовой среде, начал превышать уровень полезного сигнала от радикалов NO , возникающих в результате фотодиссоциации молекул NO_2 . Реакции, приводящие к данному процессу, можно записать как:



$$k = 2 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$



Реакцию неупругих столкновений молекул $NO X^2\Pi$ с электронами, протекающую в плазме филамента и приводящую к образованию молекул $NO A^2\Sigma^+$, также следует учитывать и при взаимодействии излучения со средой N_2/NO_2 , так как с ростом интенсивности накачивающего излучения в филаменте, а соответственно, и повышением концентрации электронов, увеличивалась доля шумовой компоненты в регистрируемом сигнале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты исследования диссоциативного механизма молекулы NO_2 при многофотонном взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с газовой средой NO_2/N_2 при давлении до 1 атм. Было показано, что использование метода ЛФ/ЛИФ при формировании филамента от фс-импульса излучения, позволяет определять наличие паров NO_2 с концентрацией уровня млрд⁻¹. Продемонстрировано повышение интенсивности флуоресценции фрагментов NO за счет резонансного обмена энергией между молекулами $N_2 A^3\Sigma_u^+$ и $NO A^2\Sigma$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-19-01229.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bobrovnikov S.M., Vorozhtsov A.B., Gorlov E.V. et al.* // *Rus. Phys. J.* 2016. V. 58. № 9. P. 1217.
2. *Guizard S., Chapoulard D., Horani M., Gauyacq D.* // *Appl. Phys. B* 48. 1989. P. 471.
3. *Lopez-Martens B., Schmidt T.W., Roberts G.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 7183.
4. *Schmidt T.W., Lopez-Martens R.B., Roberts G.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 4133.
5. *Vredenburg A., Roeterdink W.G., Janssen M.H.M.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. Art. no. 20431.
6. *Petit Ya., Henin S., Kasparian J., Wolf J.-P.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. Art. no. 021108.
7. *Alekseev S., Aristov A., Grudtsyn Ya. et al.* // *Quant. electron.* 2013. V. 43. № 3. P. 190.
8. *Wen B., Eilers H.* // *Appl. Phys. B. Laser Opt.* 2012. V. 106. P. 473.
9. *Xu H., Lötstedt E., Yamanouchi K.* // *Nature Comm.* 2015. V. 6. P. 8347.
10. *Xu H.L., Azarm A., Bernhardt J. et al.* // *Chem. Phys.* 2009. V. 360. № 1–3. P. 171.
11. *Vereshagin K.A., Smirnov V.V., Shachatov V.A.* // *J. Techn. Phys.* 1997. V. 67. № 5. P. 34.
12. *Fitaire M., Pointu A.M., Stathopoulos D., Vialle M.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 4. P. 1753.
13. *Kossyi I.A., Kostinsky A.Yu., Matveyev A.A., Silakov V.P.* // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992. V. 1. P. 207.
14. *Piper L.G.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 270.
15. *Setser D.W., Trush B.A.* // *Nature.* 1963. V. 200. P. 864.
16. *Zhang R., Crosley D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 19. P. 7418.