

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.343.4

Оценка эффективности лазерного возбуждения перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ оксида фосфора

С.М. Бобровников^{1, 2}, Е.В. Горлов^{1, 2}, В.И. Жарков^{✉ 1}, С.Н. Мурашко^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.;
после доработки 29.03.2022 г.;
принята к печати 1.04.2022 г.

Представлены результаты расчета колебательных и вращательных термов электронных состояний $X^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ молекулы оксида фосфора (РО). Рассчитан спектр поглощения, соответствующий электронному переходу $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$. Проведена оценка эффективности лазерного возбуждения молекул РО в зависимости от спектральных параметров излучения. Установлено, что эффективность возбуждения электронного перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ молекулы РО примерно на порядок ниже, чем для перехода $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$. Полученный результат имеет практическое значение с точки зрения выбора оптимальной схемы лазерного возбуждения флуоресценции РО-фрагментов при реализации метода дистанционного обнаружения органофосфатов.

Ключевые слова: оксид фосфора, РО-фрагменты, спектр поглощения, лазерное возбуждение, термализация, органофосфаты; phosphorus oxide, PO fragments, absorption spectrum, laser excitation, thermalization, organophosphates.

Введение

Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) известен своей высокой чувствительностью, позволяющей обнаруживать следовые количества веществ и даже их отдельные молекулы. Однако его нельзя применять для обнаружения сложных многоатомных молекул в силу высокой вероятности безызлучательной релаксации, характерной для систем с большим числом степеней свободы. Применение эффекта лазерной фрагментации (ЛФ) совместно с ЛИФ-методом позволяет решить эту проблему и свести задачу обнаружения сложных многоатомных соединений к задаче обнаружения более простых (двухатомных) молекул, характеризующихся сильными и хорошо разрешаемыми переходами с высоким квантовым выходом флуоресценции.

Суть ЛФ/ЛИФ-метода заключается в разделении сложной молекулы на части (фрагменты) под действием квантов лазерного излучения с последующим возбуждением флуоресценции характеристических фрагментов. В случае органофосфатов в качестве таких фрагментов-маркеров присутствия исходного соединения выступают молекулы оксида фосфора (РО) [1–3].

* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов (gorlov_e@mail.ru); Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru); Сергей Николаевич Мурашко (msn_17@mail.ru).

В последние несколько десятилетий изучению спектроскопических свойств молекулы РО было уделено значительное внимание. Краткий обзор экспериментальных и теоретических исследований можно найти, например, в [4–6]. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных разносторонним исследованиям по определению энергетической структуры РО и связанных с ней молекулярных постоянных, не выявлено работ, посвященных определению оптимальных условий для эффективного лазерного возбуждения флуоресценции РО.

Для определения оптимальной схемы возбуждения необходим аналитический вид функции распределения интенсивности полос спектров поглощения электронных переходов. С этой целью была разработана математическая модель изменения энергетических состояний молекулы РО [7], позволяющая с необходимой точностью рассчитывать спектры поглощения, соответствующие электронным переходам.

В настоящей работе приводятся результаты исследования эффективности лазерного возбуждения электронного перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ молекул РО в зависимости от спектральных параметров возбуждающего излучения. Для этого в модели использовались спектроскопические параметры молекулы РО, уточненные на основании анализа литературных источников и баз данных [6, 8–18].

**Расчет спектра поглощения молекулы
РО, соответствующего переходу
 $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$**

**Колебательные и вращательные термы
электронных состояний $X^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$
молекулы РО**

В [19] на примере диметилметилфосфоната показано, что в процессе диссоциации органофосфатов под действием лазерного УФ-излучения образуются РО-фрагменты, 95% которых находятся в нижнем колебательном состоянии. С учетом факторов Франка–Кондона для полос $B^2\Sigma^+(v') - X^2\Pi(v''=0)$ [6, 12] практический интерес вызывает переход $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ как наиболее интенсивный. Для исследования эффективности использования этого перехода при обнаружении РО-фрагментов органофосфатов необходима аналитическая зависимость интенсивности электронно-колебательно-вращательных полос, возникающих в процессе возбуждения. С этой целью были уточнены параметры модели молекулы РО по литературным данным и произведен расчет спектра поглощения перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$.

Значения колебательных и вращательных термов двух компонент $X^2\Pi_{1/2}$ и $X^2\Pi_{3/2}$ основного состояния молекулы РО были извлечены из базы данных ExoMol (www.exomol.com) [17]. Полученные значения вращательных термов уровня $v''=0$ состояния $X^2\Pi$ можно найти в [7]. Для определения энергетической структуры состояния $B^2\Sigma^+$ использовались молекулярные постоянные из [18] и выражения термов через них [20]. Рассчитанные таким способом значения вращательных термов состояния $B^2\Sigma^+(v'=0)$ представлены в табл. 1.

**Вращательная структура электронной
полосы $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$**

При определении положения линий для полос $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ рассматривались переходы, отвечающие правилам отбора

$$\Delta J = 0, e \leftrightarrow f;$$

$$\Delta J = \pm 1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f.$$

Результат расчета представлен в табл. 2.

Каждая полоса перехода $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ может быть разделена на полосы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$, которые отстоят одна от другой на величину дублетного расщепления состояния $X^2\Pi$. Для каждой полосы могут иметь место шесть ветвей. Для полосы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ ветви Q_{11}, P_{11}, R_{11} – основные, Q_{21}, P_{21}, R_{21} – ветви-сателлиты. Для полосы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ ветви Q_{22}, P_{22}, R_{22} – основные, Q_{12}, P_{12}, R_{12} – ветви-сателлиты. Вследствие малого дублетного расщепления состояния $B^2\Sigma^+$ ветви Q_{11} и P_{21}, P_{22} и Q_{12} не разрешаются, так как попарно лежат очень близко друг к другу. Поэтому каждая полоса, $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{1/2}(v''=0)$ и $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$, имеет только пять ветвей, одна из которых образует двойной кант с фиолетовым оттенением.

**Распределение интенсивности
во вращательной структуре**

Распределение интенсивности во вращательной структуре электронной полосы перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ определялось так же, как в [7]. Расчетный спектр полосы поглощения при температуре $T = 300$ К с учетом столкновительного уширения линий представлен на рис. 1. Переход от волновых чисел (см. табл. 2) к длинам волн

Таблица 1

Значения термов (в см^{-1}) состояния $B^2\Sigma^+(v'=0)$ молекулы РО

$J - 0,5$	F_1	F_2	$J - 0,5$	F_1	F_2
0	31309,76475	31311,25536	20	31621,07911	31652,33606
1	31311,24516	31314,22635	21	31652,18986	31684,93055
2	31314,20935	31318,68107	22	31684,77755	31719,00131
3	31318,65727	31324,61941	23	31718,84151	31754,54766
4	31324,58881	31332,04127	24	31754,38106	31791,56888
5	31332,00387	31340,94649	25	31791,39548	31830,06424
6	31340,90229	31351,3349	26	31829,88404	31870,03295
7	31351,2839	31363,20628	27	31869,84595	31911,47422
8	31363,14848	31376,5604	28	31911,28042	31954,3872
9	31376,4958	31391,39699	29	31954,1866	31998,77104
10	31391,32559	31407,71576	30	31998,56364	32044,62483
11	31407,63756	31425,51636	31	32044,41063	32091,94767
12	31425,43136	31444,79846	32	32091,72667	32140,73859
13	31444,70666	31465,56166	33	32140,51079	32190,99661
14	31465,46306	31487,80554	34	32190,76201	32242,72072
15	31487,70014	31511,52965	35	32242,47932	32295,90988
16	31511,41745	31536,73353	36	32295,66168	32350,56301
17	31536,61453	31563,41666	37	32350,308	32406,67901
18	31563,29086	31591,57851	38	32406,41721	32464,25675
19	31591,44591	31621,21851	39	32463,98815	32523,29507

Таблица 2

Волновые числа (в см⁻¹) линий в полосе $B^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ молекулы PO

J''	P_{11}	P_{22}	Q_{11}	Q_{22}	R_{11}	R_{22}	P_{12}	R_{12}	Q_{12}	Q_{21}	P_{21}	R_{21}
0,5			30806,628	30586,352	30808,115	30590,807	30581,89	30586,335	30583,371	30808,125	30805,932	30811,09
1,5	30804,454	30583,381	30805,921	30587,142	30808,899	30593,08	30579,706	30587,118	30582,67	30808,916	30805,259	30813,357
2,5	30802,298	30582,687	30805,242	30587,949	30809,71	30593,08	30577,539	30587,919	30581,987	30809,734	30805,259	30815,653
3,5	30800,17	30582,011	30804,591	30588,775	30810,549	30595,371	30575,391	30588,737	30581,453	30810,58	30804,615	30817,975
4,5	30798,069	30581,353	30803,968	30589,618	30811,416	30597,68	30573,26	30589,573	30581,322	30811,453	30803,999	30820,326
5,5	30795,997	30580,712	30803,373	30590,478	30812,31	30600,006	30571,147	30590,427	30580,675	30812,354	30803,41	30822,704
6,5	30793,952	30580,09	30802,805	30591,356	30813,232	30602,35	30569,052	30590,427	30580,046	30813,283	30802,849	30825,109
7,5	30791,936	30579,485	30802,265	30592,252	30814,182	30604,711	30566,976	30591,299	30579,434	30814,24	30802,316	30827,542
8,5	30789,947	30578,898	30801,753	30593,166	30815,159	30607,089	30564,917	30592,188	30578,84	30815,224	30801,811	30830,002
9,5	30787,987	30578,329	30801,269	30594,097	30816,164	30609,484	30562,877	30593,094	30578,264	30816,235	30801,334	30832,489
10,5	30786,054	30577,778	30800,813	30594,945	30817,196	30611,897	30562,877	30594,018	30577,706	30817,274	30800,884	30835,003
11,5	30784,15	30577,244	30800,384	30595,045	30818,256	30614,327	30560,854	30594,96	30577,166	30818,341	30800,462	30837,545
12,5	30782,273	30576,728	30799,982	30596,011	30819,342	30616,774	30558,85	30595,919	30576,643	30819,434	30800,067	30840,113
13,5	30780,424	30576,23	30799,608	30596,994	30820,456	30619,237	30556,863	30596,895	30576,138	30820,555	30799,7	30842,707
14,5	30778,603	30575,75	30799,262	30597,994	30821,597	30621,718	30554,895	30597,888	30575,651	30821,702	30799,361	30845,329
15,5	30776,81	30575,287	30798,943	30599,011	30822,765	30624,215	30552,945	30598,899	30575,181	30822,877	30799,049	30847,977
16,5	30775,045	30574,841	30798,652	30600,046	30823,959	30626,728	30551,012	30599,927	30574,729	30824,078	30798,764	30850,651
17,5	30773,307	30574,413	30798,387	30601,097	30825,181	30629,258	30549,098	30600,971	30574,294	30825,306	30798,506	30853,351
18,5	30771,597	30573,943	30798,15	30602,165	30826,428	30631,805	30547,201	30602,033	30573,877	30826,561	30798,276	30856,078
19,5	30769,915	30573,61	30797,94	30603,251	30827,703	30634,368	30545,323	30603,111	30573,477	30827,842	30798,073	30858,83
20,5	30768,26	30573,234	30797,757	30604,353	30829,004	30636,946	30543,462	30604,206	30573,095	30829,15	30797,896	30861,608
21,5	30766,632	30572,876	30797,6	30605,471	30830,331	30639,541	30541,62	30605,318	30572,73	30830,484	30797,747	30864,412
22,5	30765,032	30572,535	30797,471	30606,606	30831,684	30642,152	30539,795	30606,447	30572,382	30831,844	30797,624	30867,241
23,5	30763,459	30572,211	30797,368	30607,758	30833,063	30644,778	30537,988	30607,591	30572,051	30833,23	30797,528	30870,095
24,5	30761,914	30571,904	30797,292	30608,926	30834,468	30647,42	30536,199	30608,753	30571,737	30834,641	30797,458	30872,975
25,5	30760,395	30571,614	30797,242	30610,11	30835,898	30650,078	30534,427	30609,93	30571,44	30836,079	30797,415	30875,879
26,5	30758,904	30571,34	30797,218	30611,311	30837,354	30652,75	30532,673	30611,124	30571,16	30837,541	30797,398	30878,808
27,5	30757,439	30571,084	30797,22	30612,527	30838,835	30655,438	30530,937	30612,333	30570,897	30839,029	30797,407	30881,761
28,5	30756,001	30570,844	30797,248	30613,759	30840,342	30658,141	30529,218	30613,558	30570,651	30840,542	30797,442	30884,739
29,5	30754,59	30570,621	30797,302	30615,007	30841,873	30660,859	30527,516	30614,8	30570,421	30842,081	30797,503	30887,741
30,5	30753,205	30570,415	30797,382	30616,271	30843,429	30663,591	30525,832	30616,056	30570,207	30843,643	30797,59	30890,766
31,5	30751,847	30570,225	30797,488	30617,55	30845,01	30666,338	30524,166	30617,329	30570,01	30845,231	30797,702	30893,815
32,5	30750,515	30570,051	30797,618	30618,844	30846,615	30669,1	30522,516	30618,616	30569,83	30846,843	30797,839	30896,888
33,5	30749,209	30569,893	30797,774	30620,154	30848,244	30671,875	30520,884	30619,919	30569,665	30848,479	30798,002	30899,984
34,5	30747,929	30569,751	30797,955	30621,478	30849,897	30674,664	30519,268	30621,237	30569,517	30850,138	30798,189	30903,103
35,5	30746,674	30569,625	30798,16	30622,818	30851,574	30677,468	30517,67	30622,57	30569,384	30851,822	30798,402	30906,244
36,5	30745,446	30569,515	30798,39	30624,172	30853,274	30680,285	30516,088	30623,917	30569,267	30853,529	30798,639	30909,408
37,5	30744,242	30569,421	30798,645	30625,541	30854,998	30683,115	30514,523	30625,279	30569,166	30855,26	30798,9	30912,594
38,5	30743,065	30569,342	30798,924	30626,924	30856,745	30685,958	30512,975	30626,655	30569,081	30857,013	30799,186	30915,802
39,5	30741,912	30569,279	30799,227	30628,322	30858,514	30688,815	30511,444	30628,046	30569,01	30858,79	30799,495	30919,031

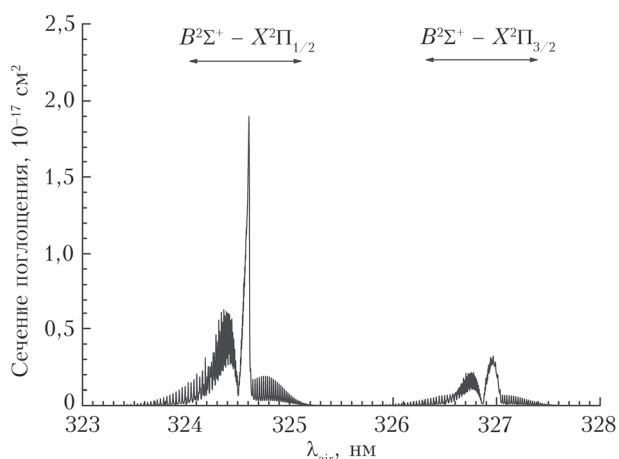


Рис. 1. Расчетный спектр поглощения молекулы РО, соответствующий переходу $B^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$ при $T = 300$ К

в воздухе λ_{air} проводился с учетом дисперсионной формулы для стандартного воздуха [21]. Результаты расчетов участков спектра, соответствующих полосам $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$, отдельно показаны на рис. 2 и 3. Для удобства идентификации ветвей на рис. 2 и 3 приведены их обозначения.

Сравнение полученных данных (рис. 1) с результатами расчетов, приведенных авторами в [7], свидетельствует о том, что интенсивности электронно-колебательно-вращательных переходов $B^2\Sigma^+ (v', J') -$

$X^2\Pi (v'', J'')$ примерно на порядок величины ниже интенсивностей переходов $A^2\Sigma^+ (v', J') - X^2\Pi (v'', J'')$. Очевидно, что и относительная эффективность возбуждения указанных электронных переходов будет отличаться на соответствующую величину. Этот результат имеет практическое значение с точки зрения выбора оптимальной схемы лазерного возбуждения флуоресценции РО-фрагментов при реализации метода ЛФ/ЛИФ для дистанционного обнаружения органофосфатов.

Отметим, что полученное на основе модели представление спектров поглощения в аналитическом виде позволяет исследовать процесс возбуждения любых разрешенных переходов $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ молекул РО для любых возможных неравновесных состояний. При этом всегда возникает вопрос об адекватности модельного приближения. Для ее оценки необходимо результаты расчета сравнить с экспериментальными данными. Результаты такого сравнения приведены на рис. 4, где представлены экспериментальный и расчетный спектры поглощения РО, соответствующие переходу $B^2\Sigma^+ (v' = 8) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 7)$ при $T = 2500$ К. Экспериментальный спектр заимствован из работы по исследованию процессов двухфотонной ионизации РО в воздушно-ацетиленовом пламени ($T = 2000-2500$ К) [12]. Хорошее согласие экспериментальных данных и результатов расчета свидетельствует об адекватности применения разработанной модели для исследования процессов возбуждения РО-фрагментов даже в случаях неравновесных состояний, возникающих в процессе фотолиза.

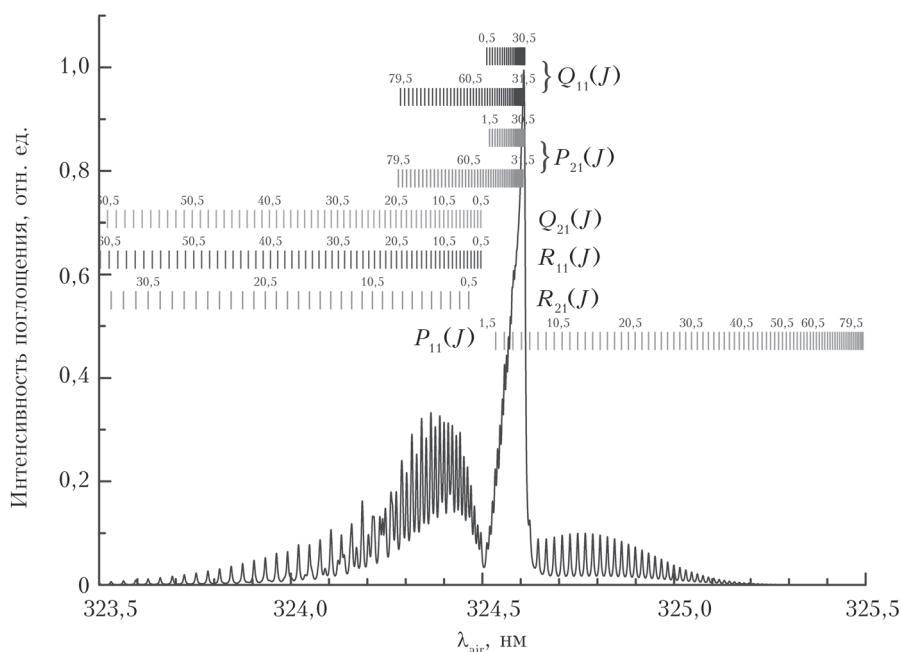


Рис. 2. Нормированный спектр поглощения молекулы РО, соответствующий переходу $B^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi_{1/2} (v'' = 0)$ при $T = 300$ К

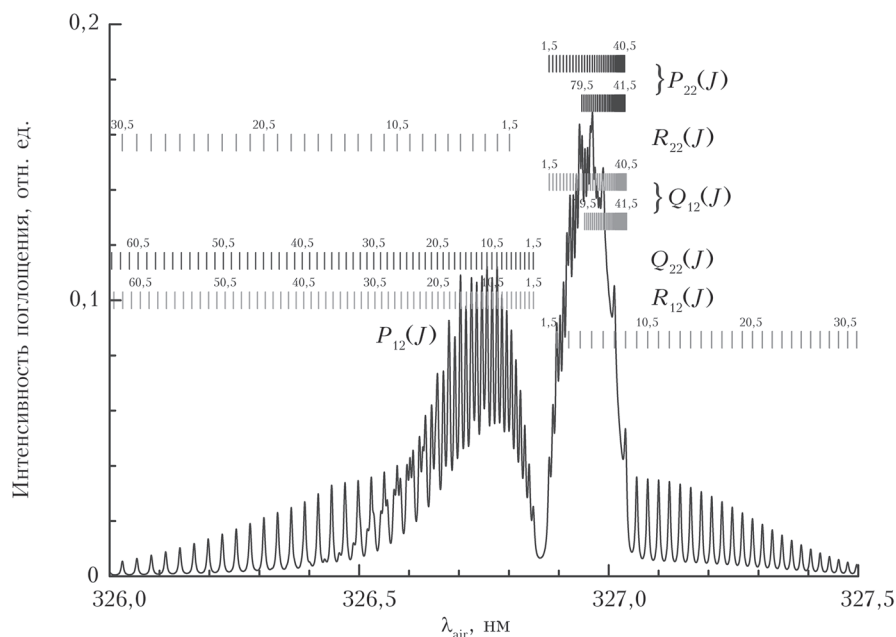


Рис. 3. Нормированный спектр поглощения молекулы PO, соответствующий переходу $B^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ при $T = 300$ К

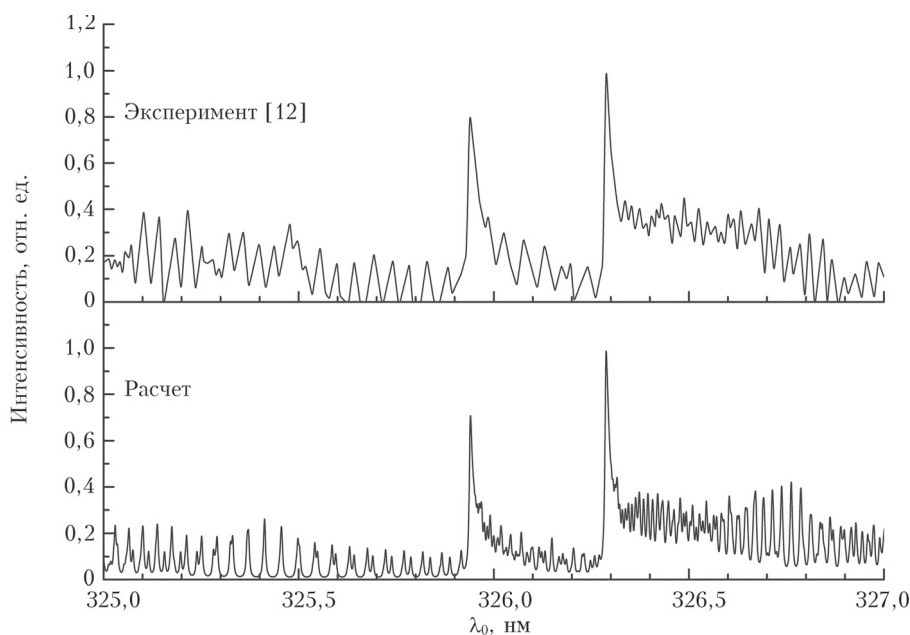


Рис. 4. Спектры поглощения PO, соответствующие переходу $B^2\Sigma^+(v' = 8) - X^2\Pi_{3/2}(v'' = 7)$ при $T = 2500$ К; λ_0 — центр линии генерации лазера

Оценка эффективности лазерного возбуждения молекул PO

Возбуждение молекулы PO при температуре 300 К

Из рис. 1–3 видно, что для эффективного лазерного возбуждения молекул PO, находящихся в равновесном состоянии при $T = 300$ К, необходимо выбрать длину волны возбуждающего излучения λ_0^{\max} , соответствующую максимуму интенсивности

полосы поглощения, т.е. в спектральной области расположения двойного канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) полосы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$. В качестве критерия эффективности возбуждения в зависимости от сочетания ширины спектральной линии лазерного излучения $\Delta\lambda$ и положения ее центра λ_0 был выбран коэффициент эффективности возбуждения молекул:

$$\eta(\lambda_0, \Delta\lambda) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) I(\lambda, \Delta\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda, \Delta\lambda) d\lambda}. \quad (1)$$

Здесь $\sigma(\lambda)$ – нормированная функция поглощения; $I(\lambda, \Delta\lambda)$ – спектральное распределение интенсивности линии лазерного излучения; λ_1 и λ_2 – границы спектрального диапазона полосы поглощения. Расчеты выполнены в предположении, что лазерная линия имеет гауссову форму; ширина линии $\Delta\lambda$ задавалась равной 1, 5, 10 и 50 пм. Результаты расчетов $\eta(\lambda, \Delta\lambda)$ для ветви $(Q_{11} + P_{21})$ полосы $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ при равновесной населенности вращательных уровней энергии состояния $X^2\Pi$, соответствующей $T = 300$ К, приведены на рис. 5.

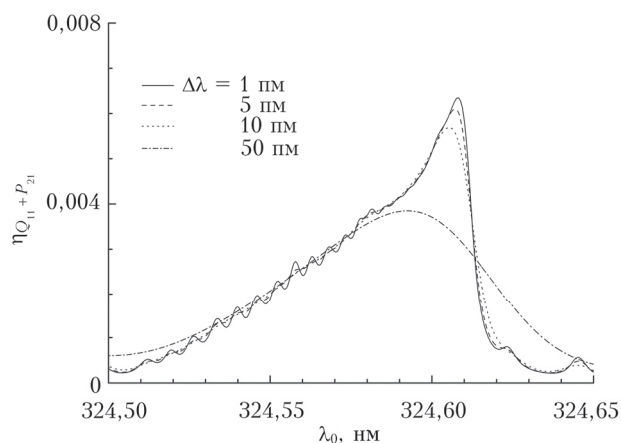


Рис. 5. Коэффициент эффективности возбуждения молекул РО в полосе $(Q_{11} + P_{21})$ при $T = 300$ К в зависимости от положения центра линии генерации лазера λ_0 для различных $\Delta\lambda$

Как видно из рис. 5, с уменьшением спектральной ширины линии генерации лазера $\Delta\lambda$ от 50 до 1 пм эффективность возбуждения молекулы РО увеличивается в $\sim 1,8$ раза. Поскольку кант ветви $(Q_{11} + P_{21})$ имеет фиолетовое оттенение (см. рис. 2), то с увеличением $\Delta\lambda$ положение ее центра, при котором достигается максимальное значение $\eta(\lambda_0^{\max})$, смещается в коротковолновую область: при изменении ширины линии от 1 до 50 пм усредненная величина сдвига составляет $\sim \Delta\lambda/3,3$. Также можно заметить, что чем уже линия излучения лазера, тем чувствительнее η к ее положению и тем выше требования к стабильности длины волны излучения возбуждающего лазера. Проведенные расчеты показали, что относительное смещение

$$\delta = \frac{\lambda - \lambda_0^{\max}}{\lambda_0^{\max}}, \quad (2)$$

при котором максимальное значение η уменьшается на 10% при выбранных значениях $\Delta\lambda$ (от 1 пм до 50 пм), составляет $10^{-6} - 10^{-5}$. Связывая полученные значения δ с показателем относительной стабильности положения центра линии излучения лазера, можно заключить, что для обеспечения высокой эффективности возбуждения молекул РО относительная стабильность положения линии возбуждающего излучения должна быть не хуже 10^{-5} .

Возбуждение РО-фотофрагментов органофосфатов

Согласно [1, 19] при фотодиссоциации органофосфатов под действием лазерного УФ-излучения обнаруживаются РО-фрагменты, спектр возбуждения которых свидетельствует о неравновесной начальной населенности вращательных уровней энергии состояния $X^2\Pi$ ($v'' = 0$). В момент появления РО-фрагментов начальное значение их вращательной температуры $T_{\text{rot}} = \sim 2700$ К [1, 7].

С течением времени в процессе вращательной релаксации (процесс термализации) происходит изменение населенности вращательных уровней, что приводит к пропорциональному изменению интенсивностей соответствующих линий поглощения и, как следствие, к изменению условий эффективного возбуждения фрагментов. В качестве примера на рис. 6 приведены зависимости коэффициента эффективности возбуждения $\eta(\lambda_0)$ при $\Delta\lambda = 5$ пм для различных вращательных температур T_{rot} .

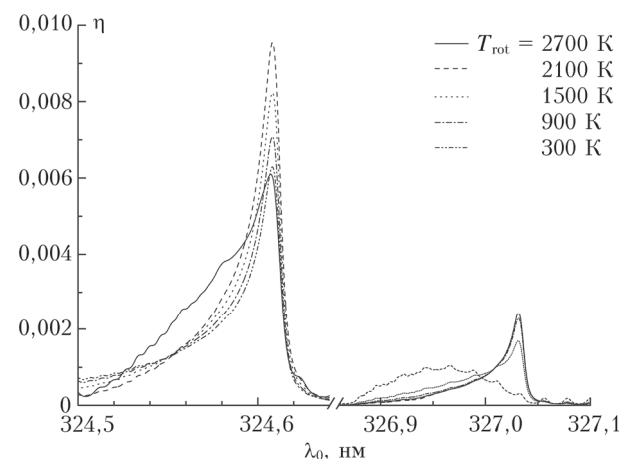


Рис. 6. Коэффициент эффективности возбуждения молекул РО вблизи кантов ветвей $(Q_{11} + P_{21})$ и $(P_{22} + Q_{12})$ при $\Delta\lambda = 5$ пм для различных вращательных температур

Из рис. 6 видно, что с изменением T_{rot} положение λ_0^{\max} для ветви $(Q_{11} + P_{21})$ практически не меняется. Напротив, для ветви $(P_{22} + Q_{12})$ «горячих» РО-фрагментов максимум кривой $\eta(\lambda_0)$ смещен в область канта.

На рис. 7 показано, как при фиксированных параметрах излучения $\lambda_0 = \lambda_0^{\max}$ и $\Delta\lambda = 5$ пм в процессе термализации меняется η для рассматриваемых ветвей. Эффективность возбуждения РО-фрагментов через переходы, соответствующие ветви $(Q_{11} + P_{21})$, увеличивается в 1,5 раза при $T_{\text{rot}} \approx 800$ К с последующим спадом до первоначального уровня. Для ветви $(P_{22} + Q_{12})$ эффективность возбуждения к моменту полной термализации РО-фрагментов монотонно уменьшается до ~ 8 раз.

Согласно расчетам, проведенным в [7], полная термализация состояния $X^2\Pi$ ($v'' = 0$) РО-фрагментов органофосфатов в условиях реальной атмосферы за счет столкновения с молекулами азота

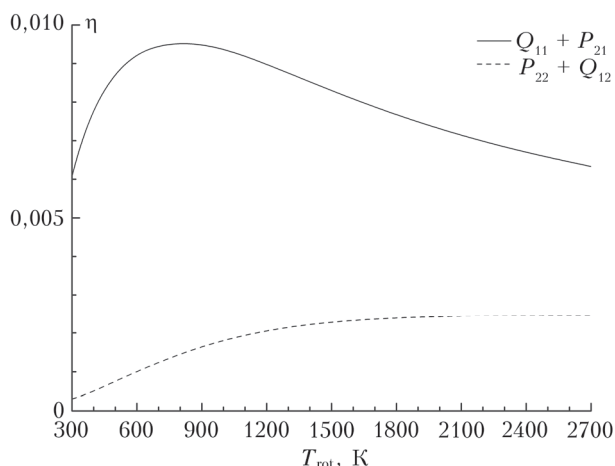


Рис. 7. Изменение коэффициента эффективности возбуждения молекулы РО в зависимости от значения вращательной температуры при $\lambda_0 = \lambda_0^{\max}$ и $\Delta\lambda = 5$ нм

и кислорода происходит не более чем за 5 нс. При этом время, необходимое для достижения РО-фрагментами $T_{\text{rot}} \approx 800$ К, составляет $\sim 0,6$ нс. Очевидно, что в силу быстрой термализации РО-фрагментов в атмосфере для достижения максимальной эффективности возбуждения перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{1/2}(v''=0)$ необходимо обеспечить одновременное воздействие фрагментирующего импульса и импульса, возбуждающего флуоресценцию РО-фрагментов. А в случае использования одноимпульсной схемы возбуждения процесса ЛФ/ЛИФ [22] необходимо отдать предпочтение лазерному источнику с меньшей длительностью импульса.

Заключение

При расчете спектров поглощения РО, соответствующих переходам $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, определены колебательная и вращательная структура электронного состояния $B^2\Sigma^+$. Проведена оценка эффективности лазерного возбуждения молекул РО при инициировании переходов $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ вблизи двойного канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) в зависимости от ширины спектральной линии лазерного излучения и положения ее центра. Расчетно показано, что максимальная эффективность возбуждения РО-фрагментов органофосфатов узкополосным лазерным излучением с длиной волны, соответствующей спектральному положению канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) полосы $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{1/2}(v''=0)$, достигается при вращательной температуре ~ 800 К за $\sim 0,6$ нс от момента их образования.

Сравнение данных работы с результатами расчетов [7] свидетельствует о том, что эффективность возбуждения электронного перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ молекул РО примерно на порядок ниже, чем перехода $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$. Полученный результат имеет практическое значение с точки зрения выбора оптимальной схемы лазерного возбуждения флуоресценции РО-фраг-

ментов при реализации метода дистанционного обнаружения органофосфатов.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-79-10297).

Список литературы

1. Shu J., Bar I., Rosenwaks S. The use of rovibrationally excited NO photofragments as trace nitrocompounds indicators // Appl. Phys. B. 2000. V. 70, N 4. P. 621–625.
2. Long S.R., Sausa R.C., Miziolek A.W. LIF studies of PO produced in excimer laser photolysis of dimethyl methyl phosphonate // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117, N 5. P. 505–510.
3. Bisson S.E., Headrick J.M., Reichardt T.A., Farrow R.L., Kulp T.J. A two-pulse, pump-probe method for short-range, remote standoff detection of chemical warfare agents // Proc. SPIE. 2011. V. 8018. P. 80180Q-1–7.
4. Moussaoui Y., Ouamerli O., De Maré G.R. Properties of the phosphorus oxide radical, PO, its cation and anion in their ground electronic states: Comparison of theoretical and experimental data // Int. Rev. Phys. Chem. 2003. V. 22, N 4. P. 641–675.
5. Liu H., Shi D., Sun J., Zhu Z. Accurate potential energy curves and spectroscopic properties of the 27Λ -S states and 73Ω states of the PO radical // Mol. Phys. 2017. V. 115, N 6. P. 714–730.
6. Yin Y., Shi D., Sun J., Zhu Z. Transition probabilities of emissions and rotationless radiative lifetimes of vibrational levels for the PO radical // Astrophys. J. Suppl. Ser. 2018. V. 236, N 34. P. 1–15.
7. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов органофосфатов // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 3. С. 175–185.
8. Singh N.L. Rotational analysis of the β bands of phosphorus monoxide // Can. J. Phys. 1959. V. 37, N 2. P. 136–143.
9. Mohanty B.S., Upadhyya K.N., Singh R.B., Singh N.L. On the β -band system of the PO molecule // J. Mol. Spectrosc. 1967. V. 24, N 1–4. P. 19–37.
10. Mohanty B.S., Rai D.K., Upadhyya K.N. Structure and analysis of some bands of the β -system of PO molecule // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1969. V. 68, N 4. P. 165–172.
11. Dixit M.N., Narasimham N.A. Isotope shift studies of the ultra-violet and visible bands of $P^{16}O$ and $P^{18}O$ // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1969. V. 68, N 1. P. 1–12.
12. Smyth K.C., Mallard W.G. Two-photon ionization processes of PO in a C_2H_2 /air flame // J. Chem. Phys. 1982. V. 77, N 4. P. 1779–1787.
13. Anderson W.R., Bunte S.W., Kotlar A.J. Measurement of Franck-Condon, factors for the $v'=0$ progression in the B-X system of PO // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110, N 2. P. 145–149.
14. Wong K.N., Anderson W.R., Kotlar A.J., De Wilde M.A., Decker L.J. Lifetimes and quenching of $B^2\Sigma^+$ PO by atmospheric gases // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 1. P. 81–90.
15. Wong K.N., Anderson W.R., Kotlar A.J. Radiative processes following laser excitation of the $A^2\Sigma^+$ state of PO // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, N 5. P. 2406–2413.
16. Huang M.D., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U., Okrussb M. Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and

- an air–acetylene flame // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21, N 3. P. 338–345.
17. *Prajapat L., Jagoda P., Lodi L., Gorman M.N., Yurchenko S.N., Tennyson J.* ExoMol molecular line lists – XXIII. Spectra of PO and PS // *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* 2017. V. 472, N 3. P. 3648–3658.
 18. *Huber K.P., Herzberg G.H.* Constants of Diatomic Molecules // NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69, 2022. DOI: 10.18434/T40303.
 19. *Sausa R.C., Miziolek A.W., Long S.R.* State distributions, quenching, and reaction of the phosphorus monoxide radical generated in excimer laser photofragmentation of dimethyl methylphosphonate // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90, N 17. P. 3994–3998.
 20. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И.* Оценка эффективности лазерного возбуждения молекул оксида фосфора // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 4. С. 302–311; *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I.* Estimation of the efficiency of laser excitation of phosphorus oxide molecules // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 4. P. 302–312.
 21. *Edlen B.* The refractive index of air // *Metrologia.* 1966. V. 2, N 2. P. 12–80.
 22. *Бобровников С.М., Горлов Е.В.* Лидарный метод обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 12. С. 1055–1061; *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V.* Lidar method for remote detection of vapors of explosives in the atmosphere // *Atmos. Ocean Opt.* 2011. V. 24, N 3. P. 235–241.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, S.N. Murashko. **Estimation of the efficiency of laser excitation of the $B^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$ transition of phosphorus oxide.**

We present the results of calculating the vibrational and rotational terms of the $X^2\Pi$ and $B^2\Sigma^+$ electronic states of the phosphorus oxide (PO) molecule. The absorption spectrum corresponding to the electronic transition $B^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$ has been calculated. The efficiency of laser excitation of PO molecules is estimated as a function of the spectral parameters of the radiation. It has been established that the excitation efficiency of the $B^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$ electronic transition of the PO molecule is approximately an order of magnitude lower than that of the $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$ transition. The result is of practical importance from the point of view of choosing the optimal scheme for laser excitation of the fluorescence of PO-fragments in the implementation of the method of remote detection of organophosphates.