

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.343.4

Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов органофосфатов

С.М. Бобровников, Е.В. Горлов, В.И. Жарков*

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

Поступила в редакцию 24.01.2022 г.

Представлены результаты расчета спектра поглощения молекулы оксида фосфора (РО), соответствующего переходу $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$. Расчет выполнен с учетом возмущения уровня $v' = 0$ состояния $A^2\Sigma^+$ уровнем $v' = 4$ состояния $b^4\Sigma^-$. Выполнена оценка эффективности возбуждения молекул РО в зависимости от спектральных параметров излучения лазера. Проведен расчет временной зависимости эффективности возбуждения РО-фрагментов в условиях реальной атмосферы при двухимпульсной лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции органофосфатов для заданных значений ширины спектральной линии лазерного излучения $\Delta\lambda$ и положения ее центра λ_0 .

Ключевые слова: органофосфат, лазерная фрагментация, спектр поглощения, оксид фосфора, лазерное возбуждение, термализация; *organophosphate, laser fragmentation, absorption spectrum, phosphorus oxide, laser excitation, thermalization.*

Введение

В УФ- и видимом диапазонах длин волн спектры поглощения многоатомных молекул, как правило, имеют вид широких бесструктурных полос без индивидуальных особенностей [1]. Это затрудняет использование спектроскопических методов для их дистанционного обнаружения. Однако известно, что при взаимодействии сложных многоатомных молекул с излучением высокой интенсивности или с фотонами достаточно высокой энергии в определенных условиях происходит их диссоциация с образованием характеристических фрагментов в виде двух-, трехатомных молекул и даже отдельных атомов. Последующее возбуждение флуоресценции в молекулах-фрагментах будет сигнализировать о наличии исходного вещества. Таким образом, применение лазерной фрагментации (ЛФ) позволяет свести задачу обнаружения сложных соединений к задаче обнаружения более простых молекул с сильными и хорошо разрешаемыми переходами.

Метод, предполагающий совместное применение ЛФ и лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), был впервые предложен в [2] и использован для *in situ* обнаружения малых газовых составляющих атмосферы. Экспериментально подтвержденная высокая чувствительность ЛФ/ЛИФ-метода [3, 4] сделала его привлекательным для решения задач обнаружения низких концентраций веществ в атмосфере. Результаты успешного применения метода представлены, например, в работах по обнаружению нитросоединений [5–25]. Возмож-

ность использования метода ЛФ/ЛИФ для обнаружения органофосфатов была продемонстрирована в [13, 26, 27], где в качестве характеристического фрагмента использовалась молекула оксида фосфора (РО). Хотя метод достаточно глубоко проработан, расчеты и результаты экспериментов свидетельствуют о возможности дальнейшего повышения его эффективности путем определения оптимальных условий и способов фрагментации и возбуждения флуоресценции.

В настоящей работе приводятся результаты оценки эффективности лазерного возбуждения РО-фрагментов органофосфатов в зависимости от спектральных параметров излучения.

Расчет спектра поглощения РО

Колебательные и вращательные термы электронных состояний $X^2\Pi$ и $A^2\Sigma^+$ РО

Можно предложить несколько подходов к реализации ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения органофосфатов, отличающихся способами возбуждения флуоресценции РО-фрагментов. Практический интерес вызывает переход $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ как наиболее интенсивный. Для исследования эффективности использования этого перехода были уточнены параметры модели молекулы РО по литературным данным и произведен расчет спектра поглощения.

Основное состояние $X^2\Pi$ молекулы РО представляет собой мультиплет, состоящий из двух компонент $X^2\Pi_{1/2}$ и $X^2\Pi_{3/2}$, расчетные значения колебательных и вращательных термов которых могут быть извлечены из базы данных CDS (<http://cdsarc.u-strasbg.fr>) или ExoMol (www.exomol.com) [28].

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

Полученные из базы данных Ecmol значения вращательных термов уровня $v'' = 0$ состояний $X^2\Pi$ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения термов (в см^{-1}) для состояний $X^2\Pi$ ($v'' = 0$)				
J	F_{1e}	F_{1f}	F_{2e}	F_{2f}
0,5	503,13000	503,13652		
1,5	505,31069	505,32373	727,87448	727,87448
2,5	508,94730	508,96686	731,53939	731,53939
3,5	514,03979	514,06586	736,67017	736,67017
4,5	520,58805	520,62064	743,26673	743,26673
5,5	528,59199	528,63110	751,32895	751,32897
6,5	538,05148	538,09709	760,85670	760,85672
7,5	548,96635	549,01848	771,84980	771,84984
8,5	561,33644	561,39507	784,30806	784,30811
9,5	575,16153	575,22666	798,23126	798,23133
10,5	590,44141	590,51303	813,61915	813,61924
11,5	607,17581	607,25393	830,47146	830,47158
12,5	625,36448	625,44907	848,78789	848,78804
13,5	645,00709	645,09817	868,56812	868,56831
14,5	666,10335	666,20090	889,81180	889,81204
15,5	688,65289	688,75691	912,51855	912,51884
16,5	712,65535	712,76582	936,68798	936,68832
17,5	738,11033	738,22726	962,31964	962,32005
18,5	765,01741	765,14079	989,41310	989,41358
19,5	793,37616	793,50597	1017,96788	1017,96843
20,5	823,18611	823,32234	1047,98346	1047,98410
21,5	854,44675	854,58941	1079,45932	1079,46005
22,5	887,15759	887,30666	1112,39489	1112,39574
23,5	921,31808	921,47354	1146,78961	1146,79057
24,5	956,92766	957,08951	1182,64286	1182,64394
25,5	993,98574	994,15397	1219,95401	1219,95522
26,5	1032,49171	1032,66631	1258,72240	1258,72375
27,5	1072,44493	1072,62589	1298,94734	1298,94884
28,5	1113,84476	1114,03206	1340,62813	1340,62979
29,5	1156,69049	1156,88413	1383,76402	1383,76586
30,5	1200,98143	1201,18139	1428,35426	1428,35628
31,5	1246,71685	1246,92311	1474,39805	1474,40027
32,5	1293,89598	1294,10854	1521,89459	1521,89702
33,5	1342,51804	1342,73689	1570,84303	1570,84569
34,5	1392,58224	1392,80736	1621,24252	1621,24540
35,5	1444,08775	1444,31912	1673,09215	1673,09528
36,5	1497,03370	1497,27132	1726,39102	1726,39441
37,5	1551,41923	1551,66307	1781,13818	1781,14184
38,5	1607,24342	1607,49348	1837,33267	1837,33661
39,5	1664,50536	1664,76162	1894,97349	1894,97773

Для определения значений термов состояния $A^2\Sigma^+$ полная энергия молекулы PO представлялась, как и в [29], в виде

$$T = T_e + G(v) + F(J), \quad (1)$$

где T_e – электронная, $G(v)$ – колебательная, $F(J)$ – вращательная энергия молекулы; v, J – колебательное и вращательное квантовые числа молекулы соответственно. Колебательная энергия молекулы $G(v)$, соответствующая модели ангармонического осциллятора, определяется как

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 + \dots \quad (2)$$

Здесь ω_e – частота гармонических колебаний; $\omega_e x_e$ и $\omega_e y_e$ – постоянные ангармонизма. Вращательная энергия $F(J)$ определялась согласно [30]:

$$F_1(N) = B_v N(N + 1) - D_v N^2(N + 1)^2 + \gamma N/2, \quad (3)$$

$$F_2(N) = B_v N(N + 1) - D_v N^2(N + 1)^2 - \gamma(N + 1)/2, \quad (4)$$

где $F_1(N)$ относится к компонентам с $J = N + 1/2$, а $F_2(N)$ – к компонентам с $J = N - 1/2$; γ – константа. Вращательные постоянные B_v, D_v зависят от уровня колебательного возбуждения v : $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2) + \dots$, $D_v = D_e - \beta_e(v + 1/2) + \dots$, здесь $B_e, \alpha_e, D_e, \beta_e$ – вращательные молекулярные постоянные.

Из [31, 32] известно, что обе компоненты, F_1 и F_2 , уровней $v' = 0, 1, 2$ состояния $A^2\Sigma^+$ возмущены, соответственно, уровнями $v' = 4, 6, 8$ состояния $b^4\Sigma^-$ (табл. 2).

Таблица 2

Возмущение уровней $v' = 0, 1, 2$ состояния $A^2\Sigma^+$

Возмущенный уровень состояния $A^2\Sigma^+$	Компонента	Возмущающий уровень состояния $b^4\Sigma^-$	Компонента
$v' = 0$	$F_1(N = 10)$	$v' = 4$	$F_1(9)$
	$F_2(10)$		$F_2(9)$
	$F_1(17)$		$F_3(18)$
	$F_2(17)$		$F_4(18)$
$v' = 1$	$F_1(30)$	$v' = 6$	$F_1(29)$
	$F_2(30)$		$F_2(29)$
	$F_1(36)$		$F_3(37)$
	$F_2(36)$		$F_4(37)$
$v' = 2$	$F_1(39)$	$v' = 8$	$F_1(38)$
	$F_2(39)$		$F_2(38)$
	$F_1(45)$		$F_3(46)$
	$F_2(45)$		$F_4(46)$

Величина отклонения значений вращательных термов компонент F_1 и F_2 состояния $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) от их невозмущенного положения, рассчитанного по формулам (3) и (4), представлена на рис. 1. Как видно из табл. 2 и рис. 1, максимальное возмущение в обеих компонентах уровня $v' = 0$ состояния $A^2\Sigma^+$ наблюдается при $N = 10$ и 17.

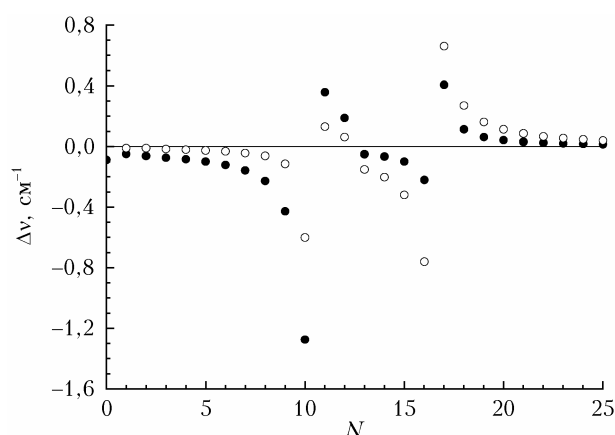


Рис. 1. Возмущение в компонентах F_1 (черные символы) и F_2 (белые символы) уровня $v' = 0$ состояния $A^2\Sigma^+$

Рассчитанные значения термов для состояния $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0, 1, 2$) с учетом их возмущения приведены в табл. 3. Молекулярные постоянные, использованные для расчета – в табл. 4.

Значения термов (в см⁻¹) для состояния A²Σ⁺ (v' = 0, 1, 2)

J - 0,5	A ² Σ ⁺ (v' = 0)		A ² Σ ⁺ (v' = 1)		A ² Σ ⁺ (v' = 2)	
	F ₁	F ₂	F ₁	F ₂	F ₁	F ₂
0	41100,52250	41102,07568	42477,6025	42479,14470	43840,86250	43842,39372
1	41102,02905	41105,17385	42479,13946	42482,22963	43842,39022	43845,45699
2	41105,12460	41109,83094	42482,22547	42486,85876	43845,45476	43850,05332
3	41109,77804	41116,04329	42486,85575	42493,03150	43850,05235	43856,18224
4	41115,98495	41123,80950	42493,02965	42500,74762	43856,18253	43863,84353
5	41123,74272	41133,12826	42500,74692	42510,00694	43863,84507	43873,03703
6	41133,04780	41143,99738	42510,00737	42520,80929	43873,03981	43883,76259
7	41143,89275	41156,41114	42520,81085	42533,15450	43883,76660	43896,02001
8	41156,25637	41170,34479	42533,15715	42547,04236	43896,02525	43909,80912
9	41170,04379	41185,40011	42547,04609	42562,47267	43909,81557	43925,12969
10	41184,73908	41203,22475	42562,47744	42579,44517	43925,13734	43941,98148
11	41203,46694	41221,80243	42579,45094	42597,95961	43942,00784	43960,36424
12	41221,94455	41241,78757	42597,96634	42618,01569	43960,39218	43980,27767
13	41241,90589	41263,48799	42618,02334	42639,61312	43980,30721	44001,72147
14	41263,64315	41286,67516	42639,62162	42662,75154	44001,75263	44024,69531
15	41286,91425	41312,60986	42662,76083	42687,43060	44024,72812	44049,19883
16	41311,64916	41338,91644	42687,44059	42713,64992	44049,23331	44075,23165
17	41338,68436	41366,48258	42713,66051	42741,40909	44075,26093	44102,79338
18	41366,34984	41395,88163	42741,42014	42770,70767	44102,82412	44131,88357
19	41395,80775	41426,89034	42770,71900	42801,54520	44131,91580	44162,50179
20	41426,84624	41459,46995	42801,55659	42833,92117	44162,53552	44194,64756
21	41459,44378	41493,60859	42833,93232	42867,83507	44194,68282	44228,32038
22	41493,59451	41529,30119	42867,84553	42903,28631	44228,35720	44263,51972
23	41529,29595	41566,54506	42903,29545	42940,27426	44263,55814	44300,24505
24	41566,54665	41605,33846	42940,28108	42978,79821	44300,28510	44338,49578
25	41605,34558	41645,68015	42978,80104	43018,85727	44338,53751	44378,27132
26	41645,69189	41687,56909	43018,85298	43060,45020	44378,31478	44419,57105
27	41687,58480	41731,00437	43060,4318	43103,57466	44419,61632	44462,39431
28	41731,02357	41775,98515	43103,52118	43148,22355	44462,44147	44506,74043
29	41776,00747	41822,51061	43148,00354	43194,32988	44506,78959	44552,60869
30	41822,53576	41870,57995	43194,1180	43242,10000	44552,65999	44599,99834
31	41870,60772	41920,19237	43242,35425	43291,48975	44600,05198	44648,90859
32	41920,22257	41971,34706	43291,56791	43342,18132	44648,96482	44699,33857
33	41971,37954	42024,04321	43342,27513	43394,46947	44699,39778	44751,28729
34	42024,07785	42078,27998	43394,59418	43448,20018	44751,35010	44804,75356
35	42078,31668	42134,05652	43448,43507	43504,50211	44804,82098	44859,73561
36	42134,09520	42191,37197	43503,76201	43560,86550	44859,80965	44916,22972
37	42191,41254	42250,22543	43560,93005	43619,23520	44916,31528	44974,22041
38	42250,26784	42310,616	43619,24935	43679,17256	44974,33710	45033,10737
39	42310,66020	42372,54274	43679,19472	43740,64715	45033,87432	45094,91300

Таблица 4

Молекулярные постоянные (в см⁻¹) для состояния A²Σ⁺ PO

Константа	Значение	Источник
T _e	40406,8	[33]
ω _e	1390,9	[31, 33, 34]
ω _e x _e	6,91	[31, 33, 34]
B _e	0,78040	[31]
α _e	0,00549	[31]
β _e	$D_e \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right)$	[35]
D _e	$\frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$	[35]

Положение линий

Для случая a-связи по Гунду, когда спин-орбитальное расщепление значительно больше вращательной энергии и взаимодействие вращения с электронным движением слабое, могут иметь место все переходы, отвечающие правилам отбора

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

$$\text{и } \Delta J = \pm 1, e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f.$$

В этом случае каждую полосу перехода A²Σ⁺ - X²Π можно разделить на полосы A²Σ⁺ - X²Π_{1/2} и A²Σ⁺ - X²Π_{3/2}, которые отстоят одна от другой на величину дублетного расщепления состояния X²Π. Для полосы A²Σ⁺ - X²Π_{1/2} будут иметь место шесть ветвей: Q₁₁, P₁₁, R₁₁ - главные ветви и Q₂₁, P₂₁, R₂₁ - ветви-сателлиты; для полосы A²Σ⁺ - X²Π_{3/2}: Q₂₂, P₂₂, R₂₂ - главные ветви и Q₁₂, P₁₂, R₁₂ - ветви-сателлиты. Результат расчета волновых чисел линий ветвей в полосе A²Σ⁺ (v' = 0) - X²Π (v'' = 0) представлен в табл. 5. Видно, что вследствие малого дублетного расщепления состояния A²Σ⁺ ветви Q₁₁ и P₂₁, P₂₂ и Q₁₂, Q₂₂ и R₁₂, R₁₁ и Q₂₁ не разрешаются, так как попарно лежат очень близко друг к другу. Поэтому каждая из полос A²Σ⁺ - X²Π_{1/2} и A²Σ⁺ - X²Π_{3/2} имеет только четыре ветви, две из которых образуют канты.

Волновые числа (в см⁻¹) линий в полосе A²Σ⁺ (v' = 0) – X²Π (v'' = 0)

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			40597,386		40598,899		40372,648	40377,250	40374,155	40598,946		40602,037
1,5	40595,212	40374,201	40596,705	40377,299	40599,814	40381,956	40370,490	40378,239	40373,585	40599,863	40596,752	40604,507
2,5	40593,082	40373,634	40596,158	40378,292	40600,831	40384,504	40370,490	40378,239	40373,585	40600,884	40596,207	40607,076
3,5	40591,085	40373,161	40595,712	40379,373	40601,945	40387,139	40368,454	40379,315	40373,108	40602,004	40595,765	40609,744
4,5	40589,190	40372,777	40595,364	40380,543	40603,155	40389,862	40366,511	40380,476	40372,718	40603,221	40595,423	40612,508
5,5	40587,393	40372,481	40595,112	40381,799	40604,456	40392,668	40364,656	40381,719	40372,414	40604,536	40595,178	40615,366
6,5	40585,691	40372,272	40594,951	40383,141	40605,841	40395,554	40362,886	40383,036	40372,191	40605,946	40595,031	40618,314
7,5	40584,081	40372,148	40594,874	40384,561	40607,290	40398,495	40361,198	40384,407	40372,043	40607,445	40594,979	40621,326
8,5	40582,556	40372,103	40594,861	40386,037	40608,707	40401,092	40359,585	40385,736	40371,948	40609,008	40595,016	40624,005
9,5	40581,095	40372,113	40594,817	40387,169	40609,578	40404,993	40358,025	40386,508	40371,812	40610,239	40595,118	40627,998
10,5	40579,602	40371,781	40594,226	40389,606	40613,026	40408,183	40356,425	40389,848	40371,120	40612,783	40594,887	40631,289
11,5	40577,563	40372,753	40596,213	40391,331	40614,769	40411,316	40354,268	40391,473	40372,995	40614,627	40595,971	40634,534
12,5	40578,102	40373,014	40596,495	40393,000	40616,541	40414,700	40354,679	40393,118	40373,157	40616,423	40596,353	40638,039
13,5	40576,937	40373,219	40596,808	40394,920	40618,636	40418,107	40353,376	40395,075	40373,338	40618,481	40596,689	40641,577
14,5	40575,803	40373,676	40597,442	40396,863	40620,811	40422,798	40352,094	40397,102	40373,831	40620,572	40597,287	40646,409
15,5	40574,990	40374,156	40598,157	40400,091	40622,996	40426,398	40351,125	40399,131	40374,395	40623,957	40597,918	40650,160
16,5	40574,259	40375,922	40598,883	40402,228	40626,029	40429,794	40350,226	40401,996	40374,961	40626,261	40599,844	40653,717
17,5	40573,539	40376,596	40600,457	40404,163	40628,240	40433,562	40349,370	40404,030	40376,364	40628,372	40600,689	40657,654
18,5	40573,667	40377,069	40601,209	40406,469	40630,790	40437,477	40348,382	40406,395	40376,936	40630,864	40601,342	40661,750
19,5	40572,974	40377,913	40602,302	40408,922	40633,470	40441,502	40348,382	40408,878	40377,839	40633,514	40602,376	40665,964
20,5	40572,622	40378,906	40603,524	40411,486	40636,258	40445,624	40347,824	40411,460	40378,862	40636,284	40603,568	40670,286
21,5	40572,399	40380,010	40604,854	40414,149	40639,148	40449,841	40347,387	40414,135	40379,984	40639,162	40604,881	40674,712
22,5	40572,286	40381,213	40606,288	40416,906	40642,138	40454,149	40347,049	40416,901	40381,199	40642,144	40606,302	40679,238
23,5	40572,276	40382,511	40607,822	40419,755	40645,229	40458,548	40346,805	40419,757	40382,505	40645,227	40607,828	40683,865
24,5	40572,368	40383,901	40609,457	40422,696	40648,418	40463,036	40346,653	40422,703	40383,903	40648,411	40609,456	40688,591
25,5	40572,561	40385,383	40611,192	40425,726	40651,706	40467,614	40346,593	40425,738	40385,390	40651,694	40611,184	40693,415
26,5	40572,854	40386,956	40613,026	40428,847	40655,093	40472,281	40346,623	40428,862	40386,968	40655,077	40613,014	40698,338
27,5	40573,247	40388,620	40614,959	40432,057	40658,579	40477,036	40346,745	40432,076	40388,636	40658,559	40614,943	40703,359
28,5	40573,740	40390,375	40616,992	40435,357	40662,163	40481,881	40346,957	40435,379	40390,394	40662,140	40616,972	40708,479
29,5	40574,333	40392,219	40619,123	40438,747	40665,845	40486,814	40347,260	40438,772	40392,242	40665,820	40619,101	40713,696
30,5	40575,026	40394,154	40621,354	40442,226	40669,626	40491,836	40347,653	40442,253	40394,179	40669,599	40621,329	40719,011
31,5	40575,819	40396,180	40623,685	40445,794	40673,506	40496,947	40348,138	40445,825	40396,207	40673,476	40623,657	40724,424
32,5	40576,712	40398,295	40626,114	40449,452	40677,484	40502,146	40348,713	40449,485	40398,326	40677,451	40626,084	40729,935
33,5	40577,705	40400,501	40628,643	40453,200	40681,560	40507,434	40349,380	40453,235	40400,534	40681,525	40628,610	40735,543
34,5	40578,797	40402,798	40631,270	40457,037	40685,734	40512,811	40350,137	40457,074	40402,832	40685,698	40631,236	40741,249
35,5	40579,990	40405,185	40633,998	40460,964	40690,007	40518,277	40350,986	40461,003	40405,221	40689,969	40633,961	40747,053
36,5	40581,283	40407,662	40636,824	40464,981	40694,379	40523,831	40351,926	40465,022	40407,701	40694,338	40636,785	40752,954
37,5	40582,676	40410,230	40639,749	40469,087	40698,849	40529,474	40352,957	40469,130	40410,271	40698,806	40639,709	40758,953
38,5	40584,169	40412,889	40642,774	40473,283	40703,417	40535,206	40354,080	40473,328	40412,931	40703,373	40642,732	40765,049
39,5	40585,762	40415,638	40645,899	40477,569	40708,083	40541,027	40355,294	40477,615	40415,682	40708,037	40645,854	40771,243

Сечения поглощения линий

Сечения поглощения для вращательных линий электронно-колебательно-вращательных переходов $A^2\Sigma^+(v', J') - X^2\Pi(v'', J'')$ с учетом их уширения определялись по формуле из [36]:

$$\sigma_{J''J'}(v) = \frac{1}{8\pi c v_0^2} \frac{2J'+1}{2J''+1} A_{J''J'} N_{J''} L(v), \quad (5)$$

где v_0 – центр линии поглощения, см^{-1} ; c – скорость света; J'' – вращательное квантовое число нижнего состояния; J' – вращательное квантовое число верхнего состояния; $A_{J''J'}$ – коэффициент Эйнштейна для спонтанного перехода; $N_{J''}$ – населенность вращательного уровня J'' в условиях локального термодинамического равновесия. Функция $L(v)$ определяет контур линии.

Коэффициенты Эйнштейна рассчитывались следующим образом [37]:

$$A_{J''J'} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{g_e''}{g_e'} v_{J''J'}^3 |R_e|^2 \frac{q_{v'v''} S_{J''J'}}{2J'+1}, \quad (6)$$

где $g_e = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S+1)$ – статистический вес электронного состояния, $\delta_{0,\Lambda}$ – символ Кронекера, Λ – квантовое число, отвечающее собственному значению оператора проекции орбитального момента электронов на межъядерную ось; S – квантовое число суммарного спина электронов; множитель $(2S+1)$ учитывает вырождение по электронному спину; $v_{J''J'}$ – волновое число линии; $|R_e|^2$ – квадрат матричного элемента дипольного момента; $q_{v'v''}$ – фактор Франка–Кондона; $S_{J''J'}$ – фактор Хенля–Лондона.

Факторы Хенля–Лондона для рассматриваемого типа переходов были вычислены по формулам, приведенным в монографии [38], с учетом имеющихся опечаток; для определения правила сумм использовались общепринятые рекомендации Уайтинга и др. [39, 40]. Для определения $|R_e|^2$ использовалось время жизни колебательного уровня $v' = 0$ [41]. Для фактора Франка–Кондона электронно-колебательной полосы $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ использовалось значение, рассчитанное с помощью потенциалов, полученных методом Ридберга–Клейна–Риса в [41].

В предположении максвелловского распределения молекул по вращательным уровням энергии населенность вращательного уровня J'' низшего колебательного состояния при температуре T определяется выражением

$$N_{J''} = N_0 \frac{2J''+1}{Q_{\text{rot}}} e^{-\frac{F(J'')hc}{kT}}, \quad (7)$$

где N_0 – полное число молекул в колебательном состоянии $v'' = 0$; $(2J''+1)$ – степень вырождения состояний J'' ; Q_{rot} – вращательная статистическая сумма.

В расчетах полагалось, что контур спектральной линии имеет лоренцевскую форму с полушириной $\gamma_L = 0,25 \text{ см}^{-1}$:

$$L(v) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{(v - v_0)^2 + \gamma_L^2}. \quad (8)$$

При этом считалось, что коэффициенты столкновительного уширения молекул РО и NO мало различаются при нормальных условиях [42].

Расчетный спектр полосы поглощения, соответствующий переходу $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ при $T = 300 \text{ К}$, показан на рис. 2.

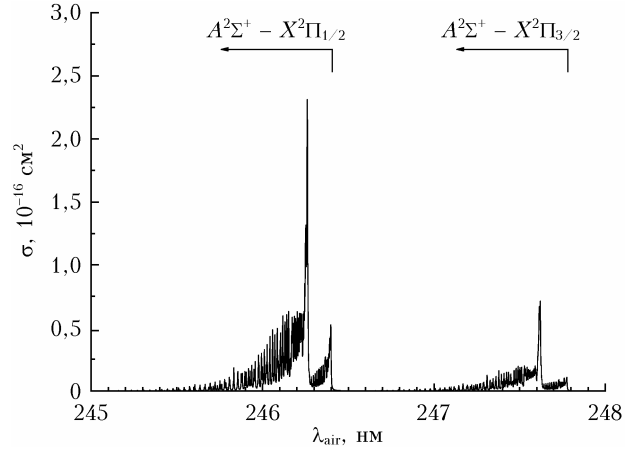


Рис. 2. Спектр поглощения, соответствующий переходу $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$, при $T = 300 \text{ К}$

Здесь переход от волновых чисел ν (в мкм^{-1}) к длинам волн λ_{air} (в мкм) в воздухе проводился с учетом дисперсионной формулы для стандартного воздуха [43]:

$$\lambda_{\text{air}} = \frac{1}{\nu} \left[1 + \left(8342,13 + \frac{2406030}{130 - \nu^2} + \frac{15997}{38,9 - \nu^2} \right) \cdot 10^{-8} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Результаты расчетов участков спектра, соответствующих полосам поглощения $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$, представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Оценка эффективности лазерного возбуждения молекул РО

Из рис. 2–4 видно, что для эффективного лазерного возбуждения РО необходимо выбирать длину волны излучения вблизи кантов в ветвях $(Q_{11} + P_{21})$, P_{11} для полосы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и ветвях $(P_{22} + Q_{12})$, P_{12} для полосы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$. Эффективность возбуждения в зависимости от сочетания ширины спектральной линии лазерного излучения $\Delta\lambda$ и положения ее центра λ_0 определялась по величине коэффициента эффективности использования полосы

$$\eta(\lambda_0, \Delta\lambda) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda}. \quad (10)$$

Здесь $\sigma(\lambda)$ – нормированная функция поглощения, вычисленная по формуле (5); $I(\lambda)$ – спектральное распределение интенсивности лазерного излучения;

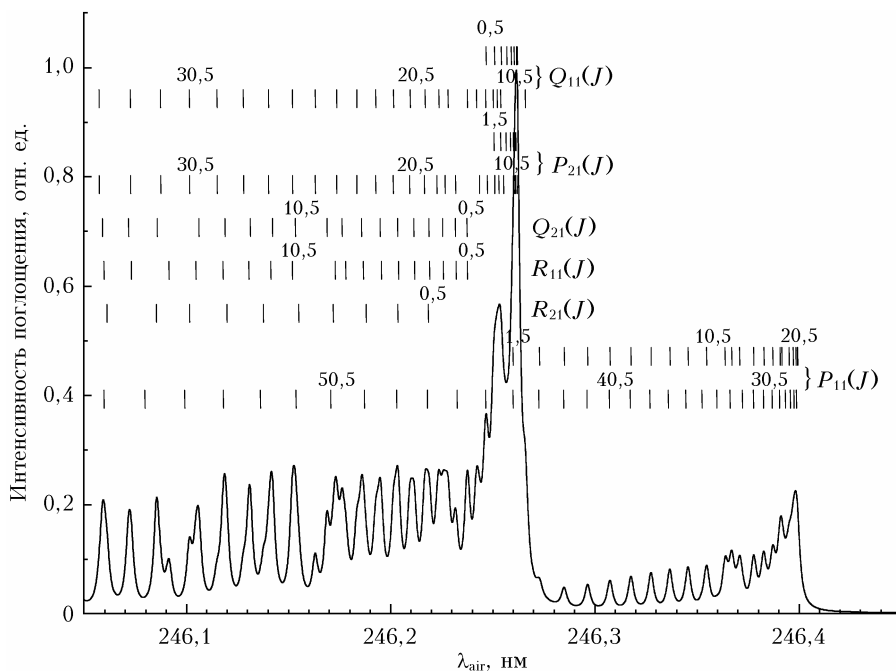


Рис. 3. Нормированный спектр поглощения, соответствующий переходу $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$, при $T = 300$ К

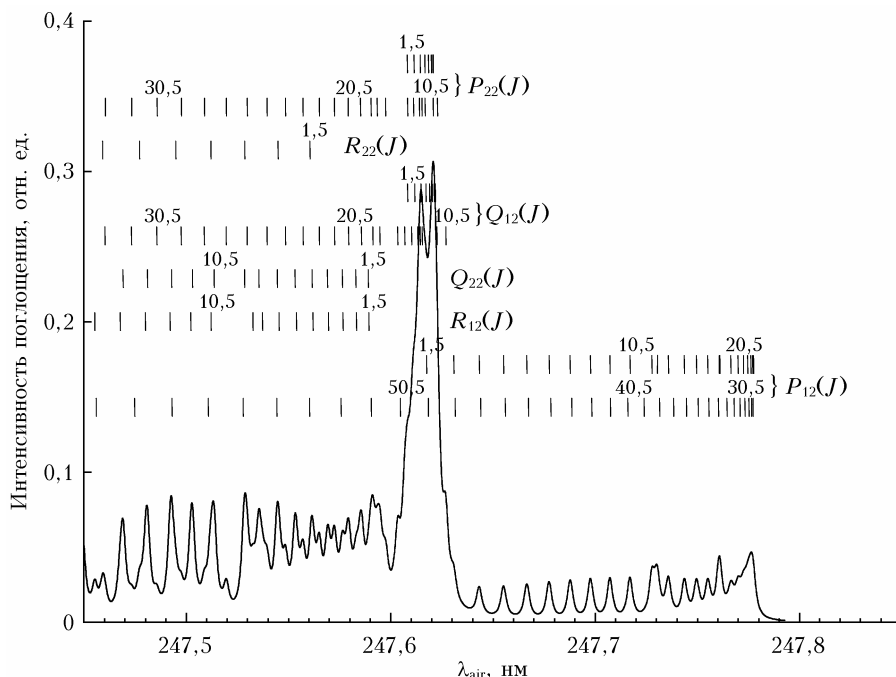


Рис. 4. Нормированный спектр поглощения, соответствующий переходу $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$, при $T = 300$ К

λ_1 и λ_2 – границы спектрального диапазона полосы поглощения. Расчеты выполнены в предположении, что лазерная линия имеет гауссову форму; ширина линии $\Delta\lambda$ в расчетах задавалась 1, 5 и 10 пм. Ширина дисперсионного контура линии поглощения $\delta\nu = 2\gamma_L$ принималась равной $0,5 \text{ см}^{-1}$. Результаты расчетов $\eta(\lambda_0, \Delta\lambda)$ приведены на рис. 5.

На рис. 5 видно, что вне зависимости от выбора «рабочего» канта эффективность возбуждения

увеличивается в среднем в 1,4 раза с уменьшением ширины спектра генерации лазера $\Delta\lambda$ от 10 до 1 пм. На рис. 2–4 полосы поглощения РО очевидно имеют фиолетовое оттенение, поэтому с увеличением $\Delta\lambda$ длина волны λ_0^{max} , при которой достигается максимальное значение η , смещается в коротковолновую область: при изменении $\Delta\lambda$ от 1 до 10 пм усредненная величина сдвига составляет примерно $\Delta\lambda/10$.

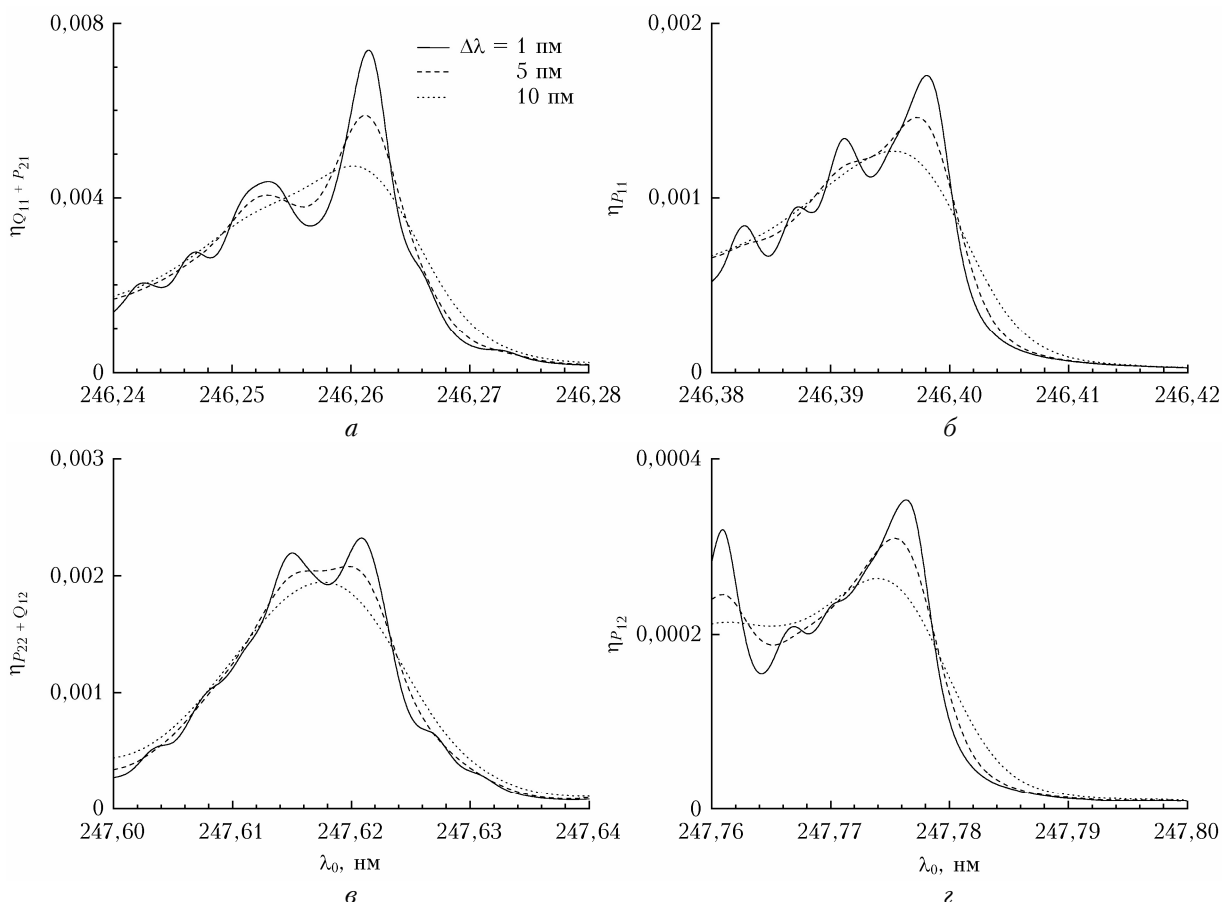


Рис. 5. Эффективность возбуждения молекул РО вблизи канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) (а), P_{11} (б), ($P_{22} + Q_{12}$) (в), P_{12} (г) при $T = 300$ К в зависимости от положения центра линии генерации лазера для различных значений ширины спектра излучения

Термализация вращательных уровней РО-фрагментов

В [13, 44] экспериментально было показано, что в процессе фотодиссоциации диэтилметилфосфоната (DEMP) и диметилметилфосфоната (DMMP) под действием лазерного излучения с $\lambda = 266, 248$ и 193 нм обнаруживаются РО-фрагменты, спектр возбуждения которых свидетельствует о неравновесной начальной населенности вращательных уровней состояния $X^2\Pi(v'' = 0)$. Показано, что через 50 нс после действия на DEMP импульса фрагментирующего лазерного излучения с $\lambda = 266$ нм распределение интенсивности во вращательной структуре спектра возбуждения РО-фрагментов соответствует вращательной температуре $T_{rot} \approx 1800$ К [13]. Похожее распределение наблюдается при использовании для фрагментации излучения ArF- и KrF-лазеров [44]. Экспериментально подтверждено, что полная термализация РО-фрагментов органофосфатов (при давлении $200\text{--}400$ мторр) за счет столкновительной релаксации при отсутствие воздуха происходит за 800 нс [13, 44], при этом распределение фрагментов по компонентам F_1 и F_2 основного состояния не меняется и соответствует равновесному распределению при $T_{rot} = 300$ К.

Результаты расчета эффективности возбуждения молекул РО в зависимости от положения центра линии генерации лазера для различных значений ширины спектра излучения, представленные на рис. 5, справедливы для условий термодинамического равновесия при температуре 300 К и в случае РО-фрагментов могут быть использованы только для состояния полной термализации. Опираясь на данные [13, 44], оценим, как меняется эффективность возбуждения РО-фрагментов при заданных λ_0 и $\Delta\lambda$ в условиях реальной атмосферы. В дальнейших расчетах предположим, что в процессе вращательной релаксации сохраняется больцмановское распределение населенности вращательных состояний, а средняя вращательная температура молекул зависит от времени как [45]:

$$T_{rot}(t) = T_{800} + (T_{50} - T_{800}) \exp\left(-\frac{t - 50 \text{ нс}}{\tau}\right), \quad (11)$$

где $T_{50} = 1800$ К – вращательная температура в момент времени $t = 50$ нс после действия фрагментирующего лазерного импульса; $T_{800} = 300$ К при $t = 800$ нс; τ – время вращательной релаксации. Как следует из экспериментальных данных [13], начальное значение вращательной температуры в момент времени $t = 0$ составляет 2700 К при $\tau \approx 100$ нс.

На основе результатов [44] и в силу схожести структуры молекул DEMF и DMMP и их спектроскопических свойств в дальнейших расчетах предполагается, что у РО-фрагментов DMMP то же начальное распределение населенности.

Изменение населенности вращательных уровней в процессе термализации приводит к пропорциональному изменению интенсивностей соответствующих линий поглощения и, как следствие, к изменению эффективности возбуждения фрагментов. В качестве примера на рис. 6 приведены зависимости $\eta_{Q_{11}+P_{21}}(\lambda_0)$ для различных T_{rot} . Видно, что с уменьшением T_{rot} монотонно растет эффективность возбуждения в выделенном диапазоне изменения λ_0 . Рис. 7 показывает, как при фиксированном значении $\lambda_0 = \lambda_0^{\text{max}}$ в процессе термализации меняется эффективность возбуждения η для всех рассматриваемых ветвей: для ветвей ($Q_{11} + P_{21}$) и ($P_{22} + Q_{12}$) наблюдается монотонный рост η с увеличением примерно в 5 и 6 раз соответственно; для ветвей P_{11} и P_{12} изменения эффективности менее существенны.

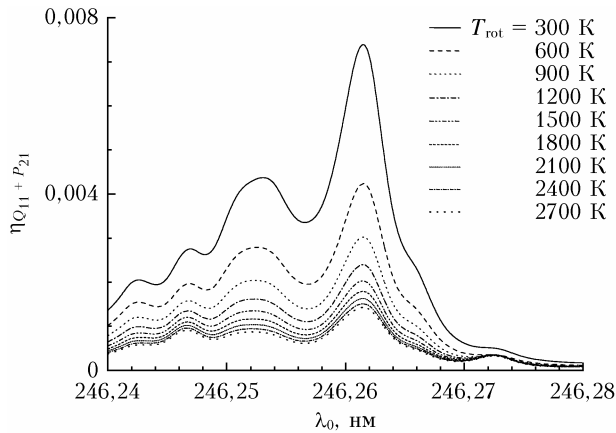


Рис. 6. Эффективность возбуждения молекул РО вблизи канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) при $\Delta\lambda = 1$ пм для T_{rot} от 300 до 2700 К

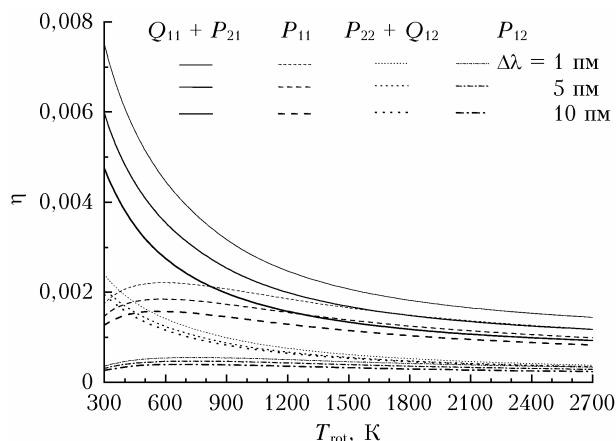
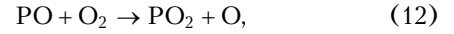


Рис. 7. Эффективность возбуждения молекулы РО на $\lambda_0 = \lambda_0^{\text{max}}$ в зависимости от T_{rot} для $\Delta\lambda = 1, 5$ и 10 пм

С практической точки зрения интересно проследить динамику изменения эффективности возбуждения η в процессе термализации РО-фрагментов

в условиях реальной атмосферы. В [44] определено, что константа скорости термализации РО в присутствии азота равна $\sim 3,3 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$. Наличие кислорода приводит к потере РО-фрагментов в результате бимолекулярных реакций



с константой скорости $\sim 0,32 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$, которая примерно на порядок меньше константы скорости термализации РО [33, 44]. По оценкам [33, 44], частоты столкновений РО с азотом и кислородом для модели твердых сфер одинаковы и составляют $\sim 12 \text{ мкс}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$, т.е. для достижения вращательного равновесия, соответствующего 300 К, потребуется около четырех столкновений, а к реакциям (12) и (13) приводит каждое сороковое столкновение РО с кислородом.

Расчетная временная зависимость изменения $\eta(t)$ при $\lambda_0 = \lambda_0^{\text{max}}$ и $\Delta\lambda = 1, 5$ и 10 пм, полученная для условий реальной атмосферы, представлена на рис. 8. Видно, что полная термализация РО-фрагментов происходит не более чем за 5 нс. За это время эффективность возбуждения фрагментов через электронно-колебательно-вращательные переходы $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$, соответствующие ветвям ($Q_{11} + P_{21}$) и ($P_{22} + Q_{12}$), достигнет максимального значения. В случае ветвей P_{11} и P_{12} максимальное значение η достигается примерно через 0,7 и 0,8 нс после образования «горячих» фрагментов; дальнейший спад эффективности возбуждения к моменту полной термализации составит, соответственно, ~ 23 и 36% от максимального значения.

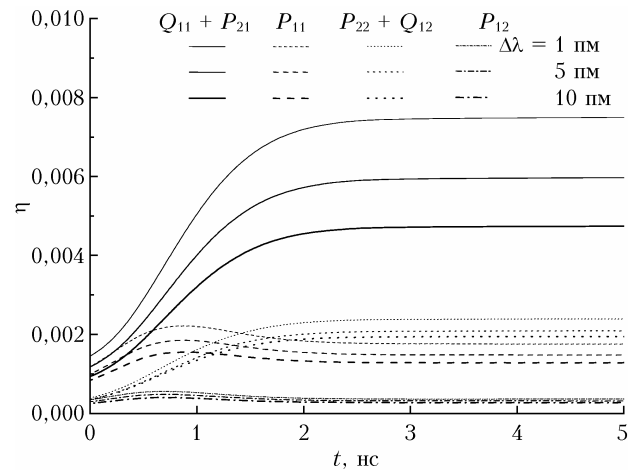
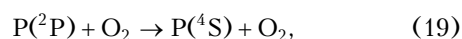
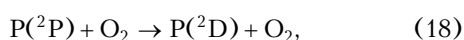
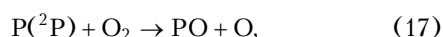
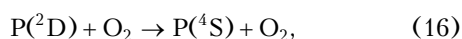
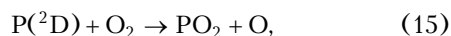
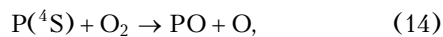


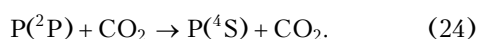
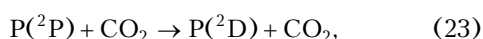
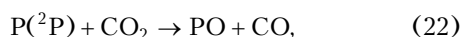
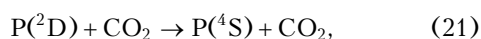
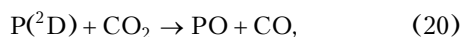
Рис. 8. Временная зависимость изменения эффективности возбуждения РО-фрагментов в процессе термализации при $\lambda_0 = \lambda_0^{\text{max}}$ для $\Delta\lambda = 1, 5$ и 10 пм

По мнению авторов [44], в силу быстрой термализации фрагментов в условиях реальной атмосферы целесообразно использовать один источник лазерного излучения (так называемый *one-color* способ) для одновременной фрагментации органофосфатов и возбуждения их РО-фрагментов. Однако, по нашему мнению, для повышения эффективности этого про-

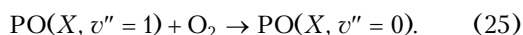
песса в условиях реальной атмосферы необходимо использовать двухимпульсный способ возбуждения ЛФ/ЛИФ (*two-color* способ) с регулируемой задержкой между фрагментирующим и зондирующим импульсами. Во-первых, под действием сфокусированного лазерного УФ-излучения образование молекул РО происходит как напрямую в процессе фотодиссоциации нейтральных молекул органофосфатов и/или их катион-радикалов, так и в результате вторичных бимолекулярных реакций Р-фрагментов (атомов фосфора) с молекулярным кислородом [46]:



и диоксидом углерода:



Во-вторых, возможны реакции столкновительного тушения кислородом колебательно-возбужденных РО-фрагментов $X^2\Pi(v'' > 0)$ в состояние $X^2\Pi(v'' = 0)$ [26]:



В-третьих, вследствие инерционности механизма фотодиссоциации, характерной для многоатомных соединений, образование фрагментов может продолжаться некоторое время после окончания воздействия фрагментирующего импульса. При этом максимальная концентрация фрагментов может достигаться за время, в несколько раз превосходящее длительность импульса фрагментации. В совокупности реакции (14)–(25) будут конкурировать с реакциями (12) и (13) убыли РО-фрагментов и в микросекундном масштабе приведут к увеличению общего числа молекул РО в состоянии $X^2\Pi(v'' = 0)$. В ходе дальнейших исследований планируется проверить это предположение экспериментально.

Заключение

Проведенные расчеты показали, что для эффективного лазерного возбуждения РО при инициировании переходов вблизи кантов ветвей ($Q_{11} + P_{21}$), P_{11} , ($P_{22} + Q_{12}$) и P_{12} необходимо обеспечить оптимальное сочетание ширины спектральной линии лазерного излучения $\Delta\lambda$ и положения ее центра λ_0 . Максимальная эффективность возбуждения РО-фрагмен-

тов узкополосным лазерным излучением с длиной волны, соответствующей спектральному положению канта ветви ($Q_{11} + P_{21}$) или ($P_{22} + Q_{12}$) перехода $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$, достигается при полной термализации фрагментов. Для полос P_{11} и P_{12} изменение интенсивности поглощения во времени имеет экстремум: максимальное значение эффективности достигается до момента полной термализации РО-фрагментов. Расчеты показали, что полная релаксация вращательных уровней «горячих» РО-фрагментов в условиях реальной атмосферы происходит не более чем за 5 нс. За это время интенсивность головы полосы ($Q_{11} + P_{21}$) монотонно увеличивается в ~ 5 раз, ($P_{22} + Q_{12}$) – в 6 раз; интенсивности полос P_{11} и P_{12} слабо меняются в процессе термализации и оказываются выше первоначальной в 1,5 и 1,1 раз соответственно.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10297).

1. Keller-Rudek H., Moortgat G.K., Sander R., Sørensen R. The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest // Earth Syst. Sci. Data. 2013. V. 5. P. 365–373.
2. Rodgers M.O., Asai K., Davis D.D. Photofragmentation-laser induced fluorescence: A new method for detecting atmospheric trace gases // Appl. Opt. 1980. V. 19, N 21. P. 3597–3605.
3. Rodgers M.O., Davis D.D. A UV-photofragmentation/laser-induced fluorescence sensor for the atmospheric detection of HONO // Environ. Sci. Technol. 1989. V. 23, N 9. P. 1106–1112.
4. Sandholm S.T., Bradshaw J.D., Dorris K.S., Rodgers M.O., Davis D.D. An airborne compatible photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence instrument for measuring background tropospheric levels of NO, NO_x, and NO₂ // J. Geophys. Res. 1990. V. 95, N D7. P. 10,155–10,161.
5. Galloway D.B., Bartz J.A., Huey L.G., Crim F.F. Pathways and kinetic energy disposal in the photodissociation of nitrobenzene // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 3. P. 2107–2114.
6. Lemire G.W., Simeonsson J.B., Sausa R.C. Monitoring of vapor-phase nitro compounds using 226-nm radiation: Fragmentation with subsequent NO resonance-enhanced multiphoton ionization detection // Anal. Chem. 1993. V. 65, N 5. P. 529–533.
7. Galloway D.B., Glenwinkel-Meyer T., Bartz J.A., Huey L.G., Crim F.F. The kinetic and internal energy of NO from the photodissociation of nitrobenzene // J. Chem. Phys. 1994. V. 100, N 3. P. 1946–1952.
8. Wu D.D., Singh J.P., Yueh F.Y., Monts D.L. 2,4,6-Trinitrotoluene detection by laser-photofragmentation–laser-induced fluorescence // Appl. Opt. 1996. V. 35, N 21. P. 3998–4003.
9. Simeonsson J.B., Sausa R.C. A critical review of laser photofragmentation/fragment detection techniques for gas phase chemical analysis // Appl. Spectrosc. Rev. 1996. V. 31, N 1. P. 1–72.
10. Swayambunathan V., Singh G., Sausa R.C. Laser photofragmentation–fragment detection and pyrolysis–laser-induced fluorescence studies on energetic materials // Appl. Opt. 1999. V. 38, N 30. P. 6447–6454.
11. Daugey N., Shu J., Bar I., Rosenwaks S. Nitrobenzene detection by one-color laser photolysis/laser induced fluorescence of NO ($v = 0-3$) // Appl. Spectrosc. 1999. V. 53, N 1. P. 57–64.

12. *Shu J., Bar I., Rosenwaks S.* Dinitrobenzene detection by use of one-color laser photolysis and laser-induced fluorescence of vibrationally excited NO // *Appl. Opt.* 1999. V. 38, N 21. P. 4705–4710.
13. *Shu J., Bar I., Rosenwaks S.* NO and PO photofragments as trace analyte indicators of nitrocompounds and organophosphonates // *Appl. Phys. B.* 2000. V. 71, N 5. P. 665–672.
14. *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.
15. *Arusi-Parpar T., Heflinger D., Lavi R.* Photodissociation followed by laser-induced fluorescence at atmospheric pressure and 24 °C: A unique scheme for remote detection of explosives // *J. Appl. Opt.* 2001. V. 40, N 36. P. 6677–6681.
16. *Heflinger D., Arusi-Parpar T., Ron Y., Lavi R.* Application of a unique scheme for remote detection of explosives // *Opt. Commun.* 2002. V. 204, N 1–6. P. 327–331.
17. *Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Zaykowski J.J., Edwards B., Rothschild M.* Experimental demonstration of remote optical detection of trace explosives // *Proc. SPIE.* 2008. V. 6954. P. 695407–8.
18. *Arusi-Parpar T., Fastig S., Shapira J., Shwartzman B., Rubin D., Ben-Hamo Y., Englander A.* Standoff detection of explosives in open environment using enhanced photodissociation fluorescence // *Proc. SPIE.* 2010. V. 7684. P. 76840L–7.
19. *Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Rothschild M.* Noncontact detection of homemade explosive constituents via photodissociation followed by laser-induced fluorescence // *Opt. Express.* 2010. V. 18, N 6. P. 5399–5406.
20. *Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Aernecke M.* Noncontact optical detection of explosive particles via photodissociation followed by laser-induced fluorescence // *Opt. Express.* 2011. V. 19, N 19. P. 18671–18677.
21. *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.
22. *Bobrovnikov S.M., Vorozhtsov A.B., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Maksimov E.M., Panchenko Y.N., Sakovich G.V.* Lidar detection of explosive vapors in the atmosphere // *Russ. Phys. J.* 2016. V. 58, N 9. P. 1217–1225.
23. *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Puchikin A.V.* Two-pulse laser fragmentation/laser-induced fluorescence of nitrobenzene and nitrotoluene vapors // *Appl. Opt.* 2019. V. 58, N 27. P. 7497–7502.
24. *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I.* Evaluation of limiting sensitivity of the one-color laser fragmentation/laser-induced fluorescence method in detection of nitrobenzene and nitrotoluene vapors in the atmosphere // *Atmosphere.* 2019. V. 10, N 11. P. 1–11.
25. *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Puchikin A.V.* Dynamics of the laser fragmentation/laser-induced fluorescence process in nitrobenzene vapors // *Appl. Opt.* 2018. V. 57, N 31. P. 9381–9387.
26. *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.
27. *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.
28. *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. Notices Roy. Astron. Soc.* 2017. V. 472, N 3. P. 3648–3658.
29. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И.* Многоапертурная приемопередающая система лидара с узким полем зрения и минимальной мертвой зоной зондирования // *Оптика атмосф. и океана.* 2018. Т. 31, № 7. С. 551–558; *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 6. P. 302–311.
30. *Van Vleck J.H.* On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules // *Phys. Rev.* 1929. V. 33, N 4. P. 467–506.
31. *Verma R.D., Jois S.S.* Emission spectrum of the PO molecule. Part IV. Spectrum in the region 7000–12000 Å // *Can. J. Phys.* 1973. V. 51. P. 322–333.
32. *Verma R.D., Singhal S.R.* New results on the $B^2\Sigma^+$, $b^4\Sigma^+$, and $X^2\Pi$ states of PO // *Can. J. Phys.* 1975. V. 53. P. 411–419.
33. *Rao K.S.* Rotational analysis of the γ system of the PO molecule // *Can. J. Phys.* 1958. V. 36, N 11. P. 1526–1535.
34. *Coquart B., da Paz M., Prudhomme J.C.* Transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ des molécules $P^{16}O$ et $P^{18}O$. Perturbations de l'état $A^2\Sigma^+$ // *Can. J. Phys.* 1975. V. 53, N 4. P. 377–384.
35. *Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules. Toronto: D. van Nostrand comp., 1950. 732 p.
36. *Dorn H.-P., Neuroth R., Hofzumahaus A.* Investigation of OH absorption cross sections of rotational transitions in the $A^2\Sigma^+$, $v' = 0 \leftarrow X^2\Pi$, $v' = 0$ band under atmospheric conditions: Implications for tropospheric long-path absorption measurements // *J. Geophys. Res. Atmos.* 1995. V. 100, N D4. P. 7397–7409.
37. *Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузьяков Ю.Я., Пластилин Ю.А.* Вероятности оптических переходов электронно-колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул // *Успехи физ. наук.* 1974. Т. 113, № 2. С. 285–325.
38. *Kovacs I.* Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Budapest: Academic Kiado, 1969. 307 p.
39. *Whiting E.E., Schadee A., Tatum J.B., Hougen J.T., Nicholls R.W.* Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80, N 2. P. 249–256.
40. *Whiting E.E., Paterson J.A., Kovács I., Nicholls R.W.* Computer checking of rotational line intensity factors for diatomic transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47, N 1. P. 84–98.
41. *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.
42. *Chang A.Y., DiRosa M.D., Hanson R.K.* Temperature dependence of collision broadening and shift in the NO $A \leftarrow X(0, 0)$ band in the presence of argon and nitrogen // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1992. V. 41, N 5. P. 375–390.
43. *Edlen B.* The refractive index of air // *Metrologia.* 1966. V. 2, N 2. P. 12–80.
44. *Sausa R.C., Miziolek A.W., Long S.R.* State distributions, quenching, and reaction of the phosphorus monoxide radical generated in excimer laser photofragmenta-

tion of dimethyl methylphosphonate // J. Phys. Chem. 1986, V. 90, P. 3994–3998.

45. Сафарян М.Н., Ступоченко Е.В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе // Прикл. мех. и техн. физ. 1964. № 4. С. 29–34.

46. Douglas K.M., Blitz M.A., Mangan T.P., Plane J.M.C.

Experimental study of the removal of ground- and excited-state phosphorus atoms by atmospherically relevant species // J. Phys. Chem. A 2019, V. 123, P. 9469–9478.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov. **Efficiency of laser excitation of PO-photofragments of organophosphates.**

The results of calculation of the absorption spectrum of phosphorus oxide (PO) corresponding to the transition $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 0)$ are presented. The calculation is performed taking into account the perturbation of the $v' = 0$ level of the $A^2\Sigma^+$ state by the $v' = 4$ level of the $b^4\Sigma^-$ state. The efficiency of laser excitation of PO molecules is estimated as a function of the spectral parameters of the radiation. The time dependence of the efficiency of the excitation of PO fragments was calculated in the real atmosphere under two-pulse laser fragmentation of organophosphates for specified spectral line widths $\Delta\lambda$ and center positions λ_0 .

Таблица 5

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

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			40597,386		40598,899					40598,946		40602,037
1,5	40595,212	40374,201	40596,705	40377,299	40599,814	40381,956	40372,648	40377,250	40374,155	40599,863	40596,752	40604,507
2,5	40593,082	40373,634	40596,158	40378,292	40600,831	40384,504	40370,490	40378,239	40373,585	40600,884	40596,207	40607,076
3,5	40591,085	40373,161	40595,712	40379,373	40601,945	40387,139	40368,454	40379,315	40373,108	40602,004	40595,765	40609,744
4,5	40589,190	40372,777	40595,364	40380,543	40603,155	40389,862	40366,511	40380,476	40372,718	40603,221	40595,423	40612,508
5,5	40587,393	40372,481	40595,112	40381,799	40604,456	40392,668	40364,656	40381,719	40372,414	40604,536	40595,178	40615,366
6,5	40585,691	40372,272	40594,951	40383,141	40605,841	40395,554	40362,886	40383,036	40372,191	40605,946	40595,031	40618,314
7,5	40584,081	40372,148	40594,874	40384,561	40607,290	40398,495	40361,198	40384,407	40372,043	40607,445	40594,979	40621,326
8,5	40582,556	40372,103	40594,861	40386,037	40608,707	40401,092	40359,585	40385,736	40371,948	40609,008	40595,016	40624,005
9,5	40581,095	40372,113	40594,817	40387,169	40609,578	40404,993	40358,025	40386,508	40371,812	40610,239	40595,118	40627,998
10,5	40579,602	40371,781	40594,226	40389,606	40613,026	40408,183	40356,425	40389,848	40371,120	40612,783	40594,887	40631,289
11,5	40577,563	40372,753	40596,213	40391,331	40614,769	40411,316	40354,268	40391,473	40372,995	40614,627	40595,971	40634,534
12,5	40578,102	40373,014	40596,495	40393,000	40616,541	40414,700	40354,679	40393,118	40373,157	40616,423	40596,353	40638,039
13,5	40576,937	40373,219	40596,808	40394,920	40618,636	40418,107	40353,376	40395,075	40373,338	40618,481	40596,689	40641,577
14,5	40575,803	40373,676	40597,442	40396,863	40620,811	40422,798	40352,094	40397,102	40373,831	40620,572	40597,287	40646,409
15,5	40574,990	40374,156	40598,157	40400,091	40622,996	40426,398	40351,125	40399,131	40374,395	40623,957	40597,918	40650,160
16,5	40574,259	40375,922	40598,883	40402,228	40626,029	40429,794	40350,226	40401,996	40374,961	40626,261	40599,844	40653,717
17,5	40573,539	40376,596	40600,457	40404,163	40628,240	40433,562	40349,330	40404,030	40376,364	40628,372	40600,689	40657,654
18,5	40573,667	40377,069	40601,209	40406,469	40630,790	40437,477	40349,271	40406,395	40376,936	40630,864	40601,342	40661,750
19,5	40572,974	40377,913	40602,302	40408,922	40633,470	40441,502	40348,382	40408,878	40377,839	40633,514	40602,376	40665,964
20,5	40572,622	40378,906	40603,524	40411,486	40636,258	40445,624	40347,824	40411,460	40378,862	40636,284	40603,568	40670,286
21,5	40572,399	40380,010	40604,854	40414,149	40639,148	40449,841	40347,387	40414,135	40379,984	40639,162	40604,881	40674,712
22,5	40572,286	40381,213	40606,288	40416,906	40642,138	40454,149	40347,049	40416,901	40381,199	40642,144	40606,302	40679,238
23,5	40572,276	40382,511	40607,822	40419,755	40645,229	40458,548	40346,805	40419,757	40382,505	40645,227	40607,828	40683,865
24,5	40572,368	40383,901	40609,457	40422,696	40648,418	40463,036	40346,653	40422,703	40383,903	40648,411	40609,456	40688,591
25,5	40572,561	40385,383	40611,192	40425,726	40651,706	40467,614	40346,593	40425,738	40385,390	40651,694	40611,184	40693,415
26,5	40572,854	40386,956	40613,026	40428,847	40655,093	40472,281	40346,623	40428,862	40386,968	40655,077	40613,014	40698,338
27,5	40573,247	40388,620	40614,959	40432,057	40658,579	40477,036	40346,745	40432,076	40388,636	40658,559	40614,943	40703,359
28,5	40573,740	40390,375	40616,992	40435,357	40662,163	40481,881	40346,957	40435,379	40390,394	40662,140	40616,972	40708,479
29,5	40574,333	40392,219	40619,123	40438,747	40665,845	40486,814	40347,260	40438,772	40392,242	40665,820	40619,101	40713,696
30,5	40575,026	40394,154	40621,354	40442,226	40669,626	40491,836	40347,653	40442,253	40394,179	40669,599	40621,329	40719,011
31,5	40575,819	40396,180	40623,685	40445,794	40673,506	40496,947	40348,138	40445,825	40396,207	40673,476	40623,657	40724,424
32,5	40576,712	40398,295	40626,114	40449,452	40677,484	40502,146	40348,713	40449,485	40398,326	40677,451	40626,084	40729,935
33,5	40577,705	40400,501	40628,643	40453,200	40681,560	40507,434	40349,380	40453,235	40400,534	40681,525	40628,610	40735,543
34,5	40578,797	40402,798	40631,270	40457,037	40685,734	40512,811	40350,137	40457,074	40402,832	40685,698	40631,236	40741,249
35,5	40579,990	40405,185	40633,998	40460,964	40690,007	40518,277	40350,986	40461,003	40405,221	40689,969	40633,961	40747,053
36,5	40581,283	40407,662	40636,824	40464,981	40694,379	40523,831	40351,926	40465,022	40407,701	40694,338	40636,785	40752,954
37,5	40582,676	40410,230	40639,749	40469,087	40698,849	40529,474	40352,957	40469,130	40410,271	40698,806	40639,709	40758,953
38,5	40584,169	40412,889	40642,774	40473,283	40703,417	40535,206	40354,080	40473,328	40412,931	40703,373	40642,732	40765,049
39,5	40585,762	40415,638	40645,899	40477,569	40708,083	40541,027	40355,294	40477,615	40415,682	40708,037	40645,854	40771,243