

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.35

Оценка энергетических и временных параметров лазерного излучения для эффективного возбуждения флуоресценции оксида фосфора

С.М. Бобровников^{1,2}, Е.В. Горлов^{✉1,2}, В.И. Жарков¹, С.Н. Мурашко^{1,2*}

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 6.03.2023 г.;
после доработки 10.04.2023 г.;
принята к печати 15.05.2023 г.

Представлена математическая модель процесса лазерно-индуцированной флуоресценции молекул оксида фосфора (РО), на основе которой получены зависимости интенсивности флуоресценции молекул РО от энергетических и временных параметров возбуждающего лазерного излучения. Установлено, что зависимость величины сигнала флуоресценции РО от плотности энергии возбуждающего излучения имеет вид кривой насыщения; зависимость от длительности импульсов в условиях реальной атмосферы имеет локальный максимум. Показано, что с уменьшением плотности энергии возбуждающего излучения происходит уменьшение оптимальной длительности импульсов.

Ключевые слова: органофосфаты, лазерная фрагментация, оксид фосфора, РО-фрагменты, лазерно-индуцированная флуоресценция; organophosphate, laser fragmentation, phosphorus oxide, PO-fragment, laser-induced fluorescence.

Введение

Метод лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) позволяет обнаруживать сложные многоатомные соединения по сигналам флуоресценции их характеристических фрагментов. Метод особенно эффективен для обнаружения сверхнизких концентраций веществ в атмосфере [1–11]. В качестве характеристических фрагментов обычно выбирают молекулы, входящие в функциональные группы исходных соединений. Важным преимуществом метода является то обстоятельство, что можно подобрать фрагменты, общие для целого класса сложных органических соединений. Например, для нитро- и нитрозосоединений общий характеристический фрагмент – молекула оксида азота NO, поскольку она присутствует и в нитро- ($-\text{NO}_2$) и нитрозогруппе ($-\text{NO}$). Для всех органофосфатов с общей фосфорильной группой PO_3 характеристическим фрагментом может быть молекула РО. Хотя с помощью метода невозможно провести однозначную идентификацию исходного со-

единения, обнаружение характеристических фрагментов функциональных групп в составе продуктов фотолиза позволяет достоверно отнести его к конкретному классу.

Несмотря на большое внимание к проблеме разработки и использования метода за последние десятилетия, анализ литературных данных, расчеты и результаты предварительных экспериментов, проведенных авторами [12–14], свидетельствуют о принципиальной возможности дальнейшего повышения эффективности, селективности и чувствительности метода ЛФ/ЛИФ.

Для определения оптимальных условий фотодиссоциации органофосфатов и возбуждения флуоресценции их фрагментов необходимо сделать аналитический анализ механизмов этих процессов и установить их количественные закономерности. Для этого необходимо построить модель процесса ЛФ/ЛИФ с привлечением необходимой информации о спектроскопических свойствах молекул органофосфатов и их характеристических фрагментов. Важным этапом создания общей модели двухступенчатого процесса ЛФ/ЛИФ органофосфатов является исследование механизма ЛИФ РО-фрагментов.

Цели настоящей работы – моделирование процесса лазерного возбуждения флуоресценции молекул РО в условиях реальной атмосферы и оценка

* 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).

влияния энергетических и временных параметров импульсного возбуждающего излучения на интенсивность флуоресценции.

Выбор электронного перехода для возбуждения ЛИФ оксида фосфора в условиях реальной атмосферы

Можно предложить несколько подходов к реализации ЛФ/ЛИФ-метода для обнаружения органофосфатов, отличающихся способами возбуждения флуоресценции характеристических РО-фрагментов. В работах [15–17] рассмотрены способы возбуждения РО-фрагментов через переходы $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ и $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ (рис. 1). Выбор уровня $X^2\Pi(v''=0)$ для обоих переходов обоснован тем, что при фотодиссоциации органофосфатов под действием лазерного УФ-излучения образуются РО-фрагменты, 95% которых находятся именно в нижнем колебательном состоянии [18]. С учетом факторов Франка–Кондона для переходов $A^2\Sigma^+(v') - X^2\Pi(v''=0)$ [19, 20] и $B^2\Sigma^+(v') - X^2\Pi(v''=0)$ [21, 22] интерес вызывают переходы на уровни $A^2\Sigma^+(v'=0)$ и $B^2\Sigma^+(v'=0)$ как наиболее интенсивные. При этом сравнение результатов [16, 17] показывает, что эффективность возбуждения электронного перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ молекул РО примерно на порядок ниже, чем перехода $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$. Очевидно, что для практического использования целесообразно выбрать переход $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$, позволяющий

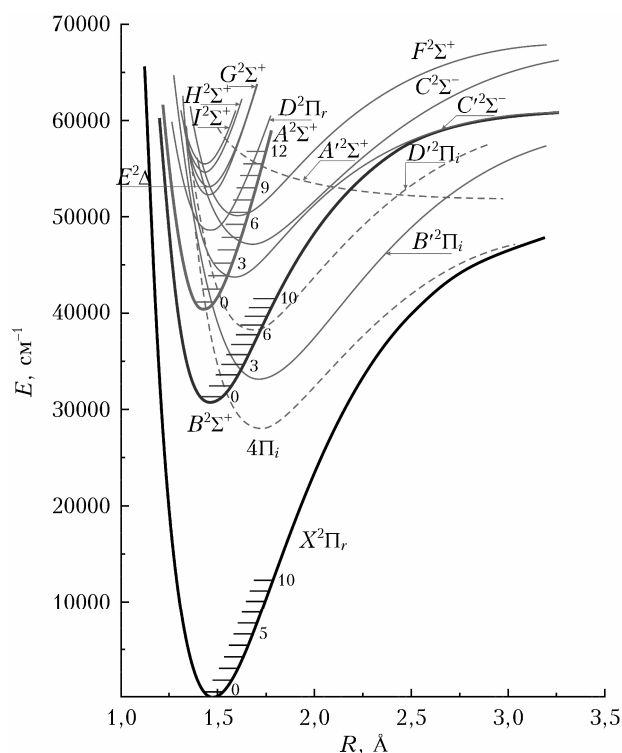


Рис. 1. Электронные термы молекулы РО: E — энергия; R — межъядерное расстояние [23]

обеспечить максимальную эффективность возбуждения. Именно параметры этого перехода предлагается далее учитывать в модели процесса ЛИФ.

Результаты оценки эффективности лазерного возбуждения молекул РО через переход $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ в зависимости от спектральных параметров излучения представлены в [16]. Показано, 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 . На основе этих данных в последующих расчетах длина волны λ_0 возбуждающего излучения выбиралась исходя из реальных значений $\Delta\lambda$ выбранных лазеров.

При регистрации флуоресценции оксида фосфора, возбуждаемой в условиях реальной атмосферы, необходимо учесть, что интенсивное аэрозольное и молекулярное рассеяния лазерного излучения будут спектрально перекрывать $\gamma(0, 0)$ -полосу флуоресценции. В спектральных областях расположения других полос флуоресценции также может присутствовать «паразитное» излучение. Это может быть стоковое свечение случайных примесей атмосферы, свойства которых трудно оценить априорно, или стоковое спонтанное комбинационное рассеяние на молекулах основных атмосферных газов. В [12] представлены результаты расчета полос флуоресценции РО при возбуждении на длинах волн вблизи кантов в ветвях $(Q_{11} + P_{21})$, P_{11} , $(P_{22} + Q_{12})$ и P_{12} перехода $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$. Показано, что полосы $\gamma(0, 1)$ и $\gamma(0, 2)$ спектра флуоресценции могут частично или полностью перекрываться с колебательно-вращательными полосами спектра комбинационного рассеяния на молекулах азота и кислорода. Использование длин волн возбуждающего излучения вблизи кантов ветвей $(P_{22} + Q_{12})$ и P_{12} полосы $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ обеспечивает полное спектральное разделение $\gamma(0, 1)$ -полосы ЛИФ РО и колебательно-вращательных спектров комбинационного рассеяния азота и кислорода. Это объясняет выбор $\gamma(0, 1)$ -полосы в качестве основной рабочей в атмосферных условиях.

Кинетическая модель процесса ЛИФ оксида фосфора

Процесс, происходящий при лазерном возбуждении молекулы РО, может быть представлен пяти-уровневой моделью (рис. 2), которая учитывает следующие основные явления: поглощение света (переход $E_1 \rightarrow E_4$), излучательную и безызлучательную релаксацию электронно-возбужденных состояний (переходы $E_4 \rightarrow E_1$, $E_4 \rightarrow E_2$, $E_4 \rightarrow E_3$, $E_3 \rightarrow E_1$, $E_3 \rightarrow E_2$), колебательную релаксацию (переход $E_2 \rightarrow E_1$). С точки зрения выбора оптимального (или близкого к нему) режима возбуждения флуоресценции молекулы оксида фосфора в условиях реальной атмосферы необходим также учет влияния

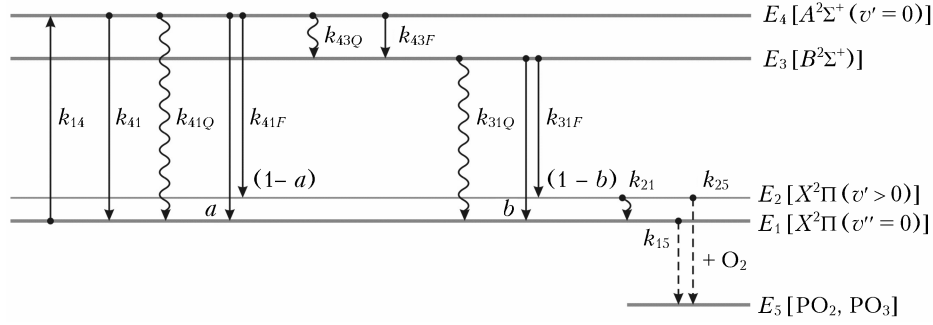
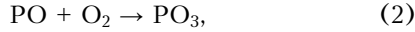
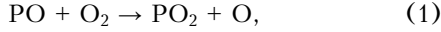


Рис. 2. Пятиуровневая схема фотофизических процессов, протекающих в молекулах РО при резонансном лазерном возбуждении: сплошные стрелки — излучательные переходы; волнистые стрелки — безызлучательные переходы; пунктирные стрелки — бимолекулярные реакции

основных газовых составляющих атмосферы на рассматриваемые процессы.

Межмолекулярное взаимодействие молекул оксида фосфора с атмосферным кислородом, приводящее к образованию молекул РО₂ и РО₃ в результате реакций



на диаграмме отражено переходами $E_1 \rightarrow E_5$, $E_2 \rightarrow E_5$. Заметим, что в ходе бимолекулярных реакций (1) и (2) происходит не только обеднение основного состояния молекул РО, но и постепенное уменьшение общей концентрации РО. В результате для получения максимального сигнала флуоресценции необходимо обеспечить оптимальный временной режим лазерного возбуждения.

Математическая модель рассматриваемого процесса описывается следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1(t, \mathbf{r}, z)}{\partial t} = & -(F(t, \mathbf{r}, z)\sigma_{14} + k_{15})N_1(t, \mathbf{r}, z) + \\ & + k_{21}N_2(t, \mathbf{r}, z) + (k_{31Q} + bk_{31F})N_3(t, \mathbf{r}, z) + \\ & + (k_{41Q} + ak_{41F} + k_{41}(t, \mathbf{r}, z))N_4(t, \mathbf{r}, z), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2(t, \mathbf{r}, z)}{\partial t} = & -(k_{25} + k_{21})N_2(t, \mathbf{r}, z) + \\ & + (1-b)k_{31F}N_3(t, \mathbf{r}, z) + (1-a)k_{41F}N_4(t, \mathbf{r}, z), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_3(t, \mathbf{r}, z)}{\partial t} = & (k_{43Q} + k_{43F})N_4(t, \mathbf{r}, z) - \\ & - (k_{31Q} + k_{31F})N_3(t, \mathbf{r}, z), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_4(t, \mathbf{r}, z)}{\partial t} = & F(t, \mathbf{r}, z)\sigma_{14}N_1(t, \mathbf{r}, z) - \\ & - (k_{41Q} + k_{41F} + k_{41}(t, \mathbf{r}, z) + k_{43Q} + k_{43F})N_4(t, \mathbf{r}, z), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\partial N_5(t, \mathbf{r}, z)}{\partial t} = k_{15}N_1(t, \mathbf{r}, z) + k_{25}N_2(t, \mathbf{r}, z), \quad (7)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 = N_0, \quad (8)$$

где N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 — населенности уровней E_1, E_2, E_3, E_4, E_5 соответственно; $F(t, \mathbf{r}, z)$ — плотность потока фотонов возбуждающего излучения как

функция времени t , координаты z вдоль направления распространения лазерного излучения и координаты $\mathbf{r} = \{x, y\}$ в плоскости поперечного сечения пучка; σ_{14} — сечение поглощения перехода $E_1 \rightarrow E_4$; a, b — весовые коэффициенты; k — скорости рассматриваемых переходов и реакций. Первый индекс при k обозначает начальное энергетическое состояние, второй — конечное. Скорости k с добавочными индексами F и Q соответствуют обратным величинам радиационного времени жизни электронного состояния и его времени жизни в присутствии молекул-тушителей.

Временная форма лазерных импульсов в расчетах аппроксимировалась функцией [24]:

$$\xi(t) = \frac{(t/\tau_0)^n \exp(-t/\tau_0)}{\tau_0 \Gamma(n+1)}, \quad (9)$$

где τ_0 — характеристическое время лазерного импульса (максимальная амплитуда достигается при $t = n\tau_0$); $\Gamma(n)$ — гамма-функция; n — целое число. Для частного случая, когда $n = 2$, длительность лазерного импульса τ_L в пять раз больше характеристического времени и соответствует временной ширине импульса на уровне 20% от максимальной амплитуды импульса.

Число фотонов флуоресценции N_F , спонтанно испускаемых из возбуждаемого лазерным импульсом объема среды $V = S_L l$ (S_L — площадь сечения пучка; l — толщина слоя) в результате перехода $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi_{3/2}(v'' = 1)$ в единицу телесного угла, определяется равенством

$$N_F = \frac{qk_{41F}}{4\pi} \int_0^\infty dt \int_V N_4(t, \mathbf{r}, z) dV, \quad (10)$$

где $q = 0,244$ — фактор Франка—Кондона для перехода $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi_{3/2}(v'' = 1)$.

В последующих расчетах использовалось приближение оптически тонкого слоя, когда $F(z) \approx \text{const}$. Распределение плотности потока фотонов F по координате $\mathbf{r}$ в расчетах принималось прямоугольным. Численное решение системы скоростных уравнений (3)–(8) выполнялось с помощью пакета прикладных программ Matlab.

Оценка эффективности возбуждения ЛИФ оксида фосфора в зависимости от плотности энергии и длительности лазерного импульса

Практический интерес вызывает оценка величины сигнала флуоресценции оксида фосфора при возбуждении излучением Krf-лазера [25] и Ti:sapphire-лазера [26] с узкой линией генерации (FWHM ~ 5 пм) в области расположения головы ветви P_{12} перехода $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 0)$ молекулы PO [16]. На основе разработанной математической модели процесса ЛИФ проведены расчеты зависимости числа фотонов флуоресценции N_F оксида фосфора от плотности энергии w_L и длительности импульсов τ_L зондирующего излучения с длиной волны 247,776 нм, соответствующей спектральному положению головы ветви P_{12} полосы $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 0)$ спектра поглощения. Значения коэффициентов, входящих в систему уравнений, приведены в таблице.

Входные параметры кинетической модели процесса ЛИФ молекул оксида фосфора

Параметр	Значение	Источник
$k_{14}(t)$	$\sigma_{14}F(t)^*$	
σ_{14}	$1 \cdot 10^{17} \text{ см}^2$	[16]
$k_{41}(t)$	$k_{14}(t)/g^{**}$	
k_{41F}	$1,1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$	[27]
k_{41Q}	$4,4 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$	[18, 20]
k_{31F}	$3,8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$	[28]
k_{31Q}	$(9,2-9,9) \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$	[28]
k_{43F}	$1,32 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	[20]
k_{43Q}	0	[20]
k_{15}, k_{25}	$6,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}***$	[18]
k_{21}	$7,7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	[29]
a	0,7	[21]
b	0,98	[21]

* $F(t) = W_L \cdot \xi(t)/(h\nu \cdot S_L)$ — плотность потока фотонов; W_L — энергия лазерного импульса; $h\nu$ — энергия кванта возбуждающего излучения.

** $g = g_4/g_1 = 1/2$ — отношение степеней вырождения уровней E_4 и E_1 соответственно.

*** Расчет выполнен при константе скорости бимолекулярного взаимодействия $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [18] и концентрации кислорода $\sim 5,64 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3 представлены результаты расчетов относительной интенсивности сигнала ЛИФ молекул PO в зависимости от w_L и τ_L при возбуждении излучением с длиной волны 247,776 нм. Видно, что при любых допустимых значениях длительности импульса с увеличением w_L эффективность ЛИФ монотонно растет, стремясь к насыщению. При $w_L = \text{const}$ зависимость эффективности ЛИФ от длительности импульса имеет максимум. Наличие экстремума функции $N_F(\tau_L)$ обусловлено процессами окисления молекулы PO при взаимодействии с ки-

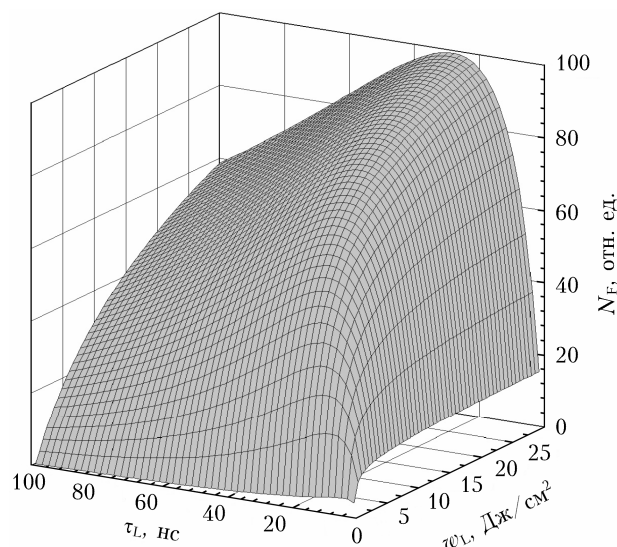


Рис. 3. Зависимость сигнала флуоресценции PO от плотности энергии и длительности импульсов лазерного излучения

слородом (переходы $E_1 \rightarrow E_5$, $E_2 \rightarrow E_5$), приводящем к необратимому уменьшению концентрации оксида фосфора в результате реакций (1) и (2). При этом с ростом w_L в выбранных пределах оптимальная длительность импульса возбуждения τ_L^{max} стремительно растет и достигает 28 нс на краю области определения.

С учетом временных и спектральных параметров излучения Krf- и Ti:sapphire-лазеров рассчитан сигнал флуоресценции N_F при $\tau_{\text{Ti:Sa}} = 7$ и $\tau_{\text{Krf}} = 30$ нс в зависимости от плотности энергии возбуждающего излучения. Результаты расчета представлены на рис. 4.

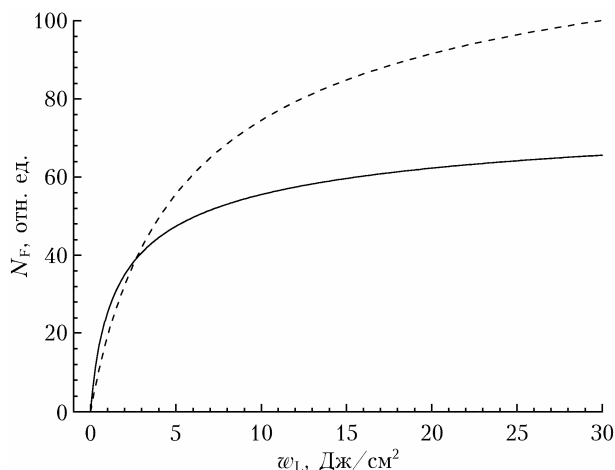


Рис. 4. Зависимость сигнала ЛИФ от плотности энергии лазерного излучения при $\tau_L = 7$ (сплошная кривая) и 30 нс (штриховая кривая)

На рис. 5. приведено сравнение теоретической кривой при $\tau_L = 30$ нс с данными, полученными в ходе экспериментов [12]. Как видно, в выбранном

диапазоне плотностей энергии лазерного излучения кинетическая модель позволяет достаточно точно описать динамику ЛИФ молекул РО и достичь хорошего согласия с экспериментом при использовании в модели значений констант, известных из литературных источников (см. таблицу).

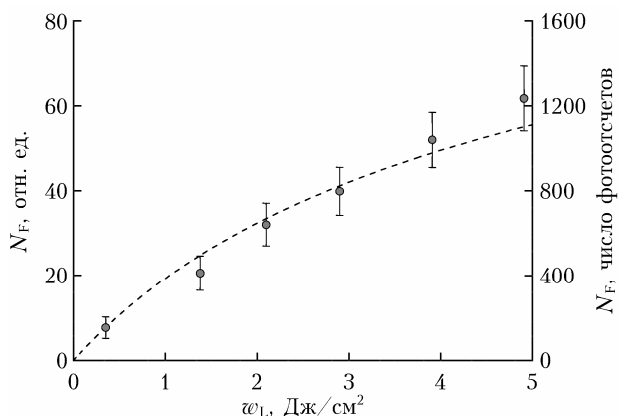


Рис. 5. Расчетная (штриховая кривая) и экспериментальная (точки) зависимости сигнала ЛИФ от плотности энергии лазерного излучения при $\tau_L = 30$ нс

Полученные расчетные зависимости позволяют оценить относительное изменение величины сигнала флуоресценции при изменении плотности энергии возбуждающего излучения выбранных лазеров. Как видно из рис. 4, существует точка пересечения кривых при $w_L \approx 2,7$ Дж/см², которая определяет предпочтение в использовании лазеров. При низких плотностях энергии ($w_L < 2,7$ Дж/см²) целесообразно применять Ti:sapphire-лазер, а для более высоких — KrF-лазер. Так, при $w_L < 2,7$ Дж/см² сигнал флуоресценции $N_F(\tau_{Ti:Sa})$ может превышать $N_F(\tau_{KrF})$ до двух раз. В диапазоне изменения w_L от 2,7 до 30 Дж/см², наоборот, наблюдается превышение $N_F(\tau_{KrF})$ над $N_F(\tau_{Ti:Sa})$ до полутора раз.

Заключение

С помощью математической модели процесса ЛИФ оксида фосфора на основе системы кинетических уравнений расчетным путем мы получили зависимость интенсивности флуоресценции молекул РО от энергетических и временных параметров возбуждающего лазерного излучения.

Установлено, что зависимость интенсивности флуоресценции молекул РО от плотности энергии лазерного излучения имеет вид кривой с насыщением, а зависимость от длительности импульсов возбуждающего излучения в присутствии молекулярного кислорода имеет локальный максимум. При этом с уменьшением плотности энергии возбуждающего излучения максимум смещается в сторону уменьшения длительности импульсов.

Разработанная модель процесса ЛИФ может быть использована для оценки перспектив повышения эффективности обнаружения органофосфатов в атмосфере с помощью метода ЛФ/ЛИФ. Опре-

деление и создание оптимальных условий ЛИФ РО-фрагментов органофосфатов является одним из путей повышения общей эффективности двухступенчатого процесса ЛФ/ЛИФ.

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

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Aernecke M. Non-contact optical detection of explosive particles via photodissociation followed by laser-induced fluorescence // *Opt. Express.* 2011. V. 19, N 19. P. 18671–18677.
10. 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.
11. 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. 8018Q-1–7.
12. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д. Лазерно-индуцированная флуоресценция РО-фотофрагментов органофосфатов // *Оптика атмосферы и океана.* 2022. Т. 35, № 8. С. 613–618; Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Safyanov A.D. Laser-induced fluorescence of PO photofragments of organophosphates // *Atmos. Ocean. Opt.* 2022. V. 35, N 6. P. 639–644.
13. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Оценка предельной чувствительности метода лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции при обнаружении паров нитросоединений в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2022. Т. 35, № 11. С. 948–955.

14. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Панченко Ю.Н., Пучикин А.В. Экспериментальное исследование динамики процесса лазерной фрагментации паров нитробензола и пара-нитротолуола // Оптика атмосфер. и океана. 2023. Т. 36, № 1. С. 73–77.
15. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Оценка эффективности лазерного возбуждения молекул оксида фосфора // Оптика атмосфер. 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.
16. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов органофосфатов // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 3. С. 175–185; Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I. Efficiency of laser excitation of PO photofragments of organophosphates // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35, N 4. P. 329–340.
17. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Мурашко С.Н. Оценка эффективности лазерного возбуждения перехода $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ оксида фосфора // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 5. С. 361–368.
18. 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.
19. Sankaranarayanan S. γ -Centroids and Franck–Condon factors for the bands of $A^2\Sigma - X^2\Pi$ system of PO molecule // Indian J. Phys. 1966. V. 40. P. 678–680.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Verma R.D., Dixit M.N., Jois S.S., Nagaraj S., Singhal S.R. Emission spectrum of the PO molecule. Part II. $^2\Sigma - ^2\Sigma$ transitions // Can. J. Phys. 1971. V. 49, N 24. P. 3180–3200.
24. Measures R.M. Lidar equation analysis allowing for target lifetime, laser pulse duration, and detector integration period // Appl. Opt. 1977. V. 16, N 4. P. 1092–1103.
25. Panchenko Y., Puchikin A., Yampolskaya S., Bobrovnikov S., Gorlov E., Zharkov V. Narrowband KrF laser for lidar systems // IEEE J. Quantum Electron. 2021. V. 57, N 2. P. 1–5.
26. Перестраиваемые импульсные Ti:sapphire-лазеры с узкой линией генерации [Электронный ресурс]. URL: <https://solarlaser.com/devices/narrow-linewidth-ti-sapphire-laser-model-lx329/> (дата обращения: 28.02.2023).
27. 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.
28. Wong K.N., Anderson W.R., Kotlar A.J., DeWilde 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.
29. Long S.R., Christesen S.D., Force A.P. Rate constant for the reaction of PO radical with oxygen // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 84, N 10. P. 5965–5966.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, S.N. Murashko. Estimation of energy and time parameters of laser radiation for efficient excitation of phosphorus oxide fluorescence.

We present a mathematical model of the process of laser-induced fluorescence of phosphorus oxide (PO) molecules. Based on the model, the dependences of the fluorescence intensity of PO molecules on the energy and time parameters of the exciting laser radiation are derived. It has been established that the dependence of the PO fluorescence signal on the energy density of the exciting radiation has the form of a saturation curve, and the dependence on the pulse duration under real atmospheric conditions has a local maximum. It is shown that the optimal pulse duration decreases with the energy density of the exciting radiation.