

УДК 535.35

Двухимпульсная лазерная фрагментация/лазерно-индуцированная флуоресценция аэрозоля органофосфата

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 08.02.2024;
после доработки 25.03.2024;
принята к печати 26.03.2024

Метод лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) хорошо известен своей эффективностью для обнаружения сложных химических соединений по сигналам флуоресценции их характеристических фрагментов. Этот метод применяют, например, для измерения локального содержания азотистой кислоты и гидроксильных радикалов в атмосфере, визуализации промежуточных стадий процессов горения, дистанционного обнаружения веществ в газообразном состоянии в атмосфере и конденсированном состоянии на поверхностях и др. Впервые представлены результаты экспериментального исследования возможности дистанционного возбуждения ЛИФ характеристических фотофрагментов вещества в аэрозольном состоянии в атмосфере. Исследуемое вещество — фосфорорганическое соединение триэтилфосфат (ТЭФ). Показано, что синхронизированное двухимпульсное лазерное воздействие на аэрозольные частицы ТЭФ и их РО-фрагменты (молекулы оксида фосфора) позволяет примерно в семь раз повысить эффективность ЛФ/ЛИФ по сравнению с одноимпульсным лазерным воздействием. Установлено, что образование РО-фрагментов ТЭФ в аэрозольном состоянии под действием лазерного излучения с длиной волны 266 нм имеет спадающий экспоненциальный характер с постоянной времени $192,6 \pm 20,2$ нс. По характеру временной зависимости образования фотофрагментов полученные результаты принципиально отличаются от подобных измерений для других соединений в газообразном и конденсированном состояниях.

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

Введение

Метод лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) позволяет обнаруживать сложные многоатомные соединения по сигналам флуоресценции их характеристических фотофрагментов. В качестве таких фрагментов обычно выбирают молекулы, входящие в функциональные группы исходных соединений. Важным преимуществом метода является то, что можно подобрать фрагменты, общие для целого класса сложных органических соединений. Например, для всех нитросоединений общим характеристическим фрагментом может служить молекула оксида азота NO [1–10], а для органофосфатов — молекула оксида фосфора PO [11–13]. Хотя с помощью

ЛФ/ЛИФ-метода невозможно провести однозначную идентификацию исходного соединения, обнаружение характеристических фрагментов функциональных групп в составе продуктов фотолиза позволяет достоверно отнести его к конкретному классу.

Метод ЛФ/ЛИФ показал свою эффективность для измерения локального содержания азотистой кислоты и гидроксильных радикалов в атмосфере [14–16], визуализации промежуточных стадий процессов горения и плазмообразования [17–23], дистанционного обнаружения сверхнизких концентраций органических соединений в газообразном состоянии в атмосфере [7, 10]. Известно о применении метода для обнаружения веществ в капельно-жидком состоянии [12] или в виде твердых частиц микронного размера [5, 6, 24] на поверхностях. Однако до сих пор не исследована возможность его использования для выявления веществ в аэрозольном состоянии. В настоящей работе впервые представлены результаты экспериментов по дистанционному

* 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).

лазерному возбуждению флуоресценции РО-фотофрагментов органофосфата в аэрозольном состоянии.

В ходе предварительных экспериментов авторами было установлено, что при использовании одного лазера для фрагментации и возбуждения фрагментов общая эффективность процесса ЛФ/ЛИФ в несколько раз ниже, чем в случае синхронизированного двухимпульсного лазерного воздействия.

Цель работы — определение динамических характеристик лазерной фрагментации аэрозольных частиц органофосфата.

Эксперимент

Эксперименты по лазерному возбуждению флуоресценции РО-фотофрагментов аэрозоля органофосфата на дистанции 8,5 м проводились по схеме, представленной на рис. 1. Для создания аэрозоля использовался пневматический аэрозольный генератор GA C21 basic (OMRON Healthcare Co., Ltd.) с производительностью $0,26 \pm 0,2$ мл/мин, вырабатывающий частицы средним размером от 2,5 до 4,5 мкм. Генератор устанавливался внутри аэрозольной камеры (контейнера) (АК) объемом 50 л. Для ввода и вывода лазерного излучения в передней и задней стенках контейнера сделаны отверстия, которые снабжены заглушками для изоляции внутреннего объема контейнера от окружающей среды во время подготовки эксперимента и создания необходимой концентрации аэрозоля. Для перемешивания аэрозоля по объему контейнера использовался прямоточный вентилятор. Исследуемое вещество — триэтилфосфат (ТЭФ) с чистотой выше 99,8% (Sigma-Aldrich).

При условии равномерного перемешивания аэрозоля по объему контейнера концентрация аэро-

зольных частиц ТЭФ C_A , создаваемая за время t работы генератора, оценивалась как

$$C_A = Q \rho_{\text{ТЭФ}} t / V_K,$$

где $Q = 0,26 \pm 0,2$ мл/мин — производительность генератора аэрозоля; $\rho_{\text{ТЭФ}} = 1,071$ г/см³ — плотность ТЭФ; $V_K = 50$ л — объем аэрозольной камеры.

Для фрагментации ТЭФ использовался Nd:YAG-лазер Q-Smart 850 (LUMIBIRD). Возбуждение флуоресценции РО-фрагментов ТЭФ проводилось с помощью Krf-лазера LF-200 (ИСЭ СО РАН) [25] с длиной волны излучения вблизи канта ветви P_{12} полосы $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 0)$ молекулы РО [26]. Параметры лазеров приведены в таблице.

Пространственное сведение лазерных пучков в объеме аэрозольной камеры осуществлялось поворотными зеркалами 31, 32 и 33; поддержание заданной плотности энергии лазерного излучения в аэрозольной камере — перестраиваемыми двухлинзовыми оптическими системами Л1–Л2 и Л3–Л4. Для спектральной селекции излучения Krf-лазера от спонтанного излучения из газоразрядного промежутка использовался двухпризменный монохроматор Д1–П1–П2–Д2. Прием оптического отклика на лазерное воздействие на содержимое кюветы осуществлялся с помощью зеркальной оптической системы 34–35; спектральное выделение полосы флуоресценции РО-фрагментов и фотодетектирование — дифракционным спектрометром Shamrock SR-500i (Andor Technology Ltd.) и стробируемой ПЗС-камерой с усилителем яркости iStar DH-712 (Andor Technology Ltd.) (ПИ на рис. 1). Для дополнительного подавления помехи несмещенного рассеяния и выделения сигналов флуоресценции молекул РО предусмотрена установка перед входной щелью

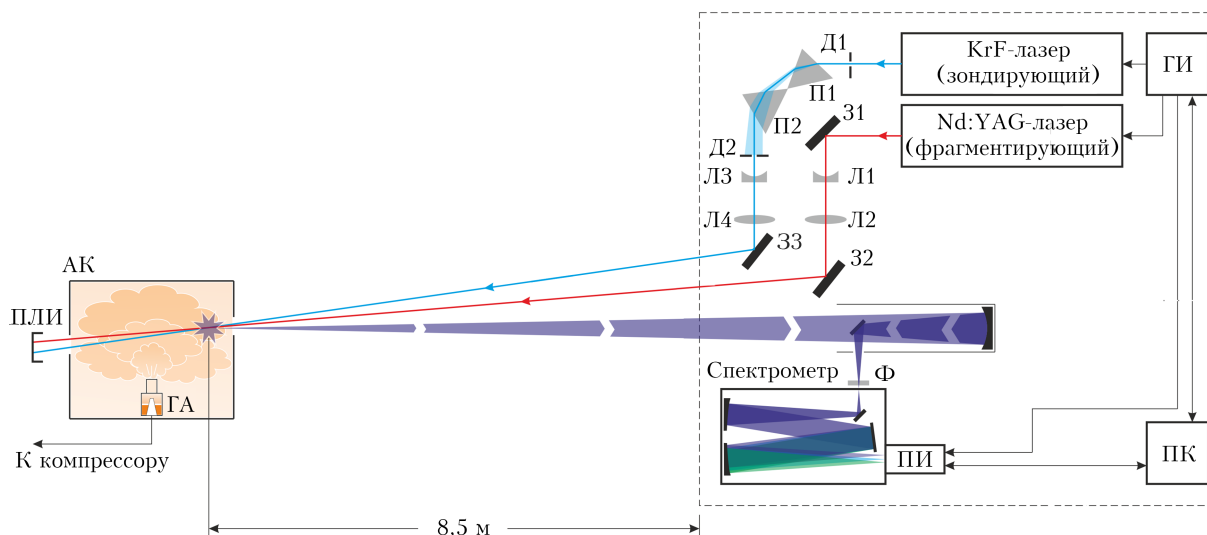


Рис. 1. Схема экспериментов по дистанционному лазерному возбуждению флуоресценции РО-фотофрагментов аэрозоля ТЭФ: Д1 и Д2 — диафрагмы; П1 и П2 — дисперсионные кварцевые призмы; 31, 32 и 33 — направляющие зеркала; 34 и 35 — зеркала приемного объектива; Л1, Л2, Л3 и Л4 — кварцевые линзы; АК — аэрозольная камера; ГА — генератор аэрозоля; ПЛИ — поглотитель лазерного излучения; Ф — интерференционный светофильтр; ПИ — приемник излучения; ГИ — генератор импульсов; ПК — персональный компьютер

Технические характеристики лазеров

Параметр	Значение	
	Nd:YAG-лазер Q-Smart 850 (LUMIBIRD)	KrF-лазер LF-200 (ИСЭ СО РАН)
Длина волны излучения, нм	266	247,78
Максимальная энергия в импульсе, мДж	100	100
Ширина линии излучения, пм	30	5
Частота повторения импульсов, Гц	10	10
Длительность импульса излучения ($\tau_{0,5}$), нс	5	30
Расходимость пучка, мрад	< 0,5	1
Размер пучка на выходе лазера, мм	Ø 9	18 × 9

спектрографа краевого длинноволнового фильтра (Ф) LP02-248RS-25 (Semrock Inc).

Результаты фотодетектирования передавались в систему сбора, обработки и хранения информации, построенную на базе персонального компьютера (ПК). Лазеры и приемник излучения синхронизировались двухканальным генератором импульсов (ГИ) PG-872 (Digit-EL).

Все измерения проводились при нормальном атмосферном давлении и температуре окружающей среды 25 °С. Их результаты представлены в следующем разделе.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты регистрации оптических откликов от частиц аэрозоля ТЭФ концентрацией $6,0 \pm 0,7$ мг/л при воздействии отдельно фрагментирующим и зондирующим лазерным излучением, а также при их одновременном воздействии. Плотность энергии фрагментирующего и зондирующего импульсов излучения составила ~ 670 и ~ 380 мДж/см² соответственно. Видно, что при использовании зондирующего излучения и синхронизированном двухимпульсном воздействии в выделенном спектральном диапазоне 253–256 нм обнаруживается $\gamma(0, 1)$ -полоса флуоресцен-

ции молекулы РО, совпадающая с расчетным положением [26]. Сигнал, интегрированный по всей $\gamma(0, 1)$ -полосе флуоресценции в интервале 253–256 нм, при двухимпульсном воздействии оказался примерно в семь раз больше, чем при воздействии только зондирующим излучением.

Увеличение сигнала при одновременном воздействии фрагментирующего и зондирующего импульсов обусловлено кратным увеличением суммарной энергии лазерного излучения. Однако известно, что диссоциация многоатомных молекул даже при достаточно большой энергии возбуждения может наступать не сразу, так как на перераспределение энергии по колебательным модам требуется некоторое время, и тогда их среднее время жизни повышается до $\sim 10^{-8} - 10^{-7}$ с [27]. С целью определения динамических характеристик образования РО-фрагментов из аэрозольных частиц ТЭФ была проведена серия экспериментов по регистрации их флуоресценции при разных задержках между фрагментирующим и зондирующим импульсами.

Для обеспечения достоверности получаемых результатов необходимо было убедиться в стабильности создаваемой концентрации частиц аэрозоля в аэрозольной камере. Уровень флуктуаций концентрации оценивался по результатам обработки сигналов ЛИФ РО-фрагментов ТЭФ, зарегистрированных в режиме счета фотонов в десяти последовательных сериях накопления сигналов по 100 лазерным импульсам (рис. 3). В предположении пуассоновской статистики распределения фототочек рассчитана погрешность результатов измерения при доверительной вероятности 95%. Установлено, что относительная погрешность каждого измерения не превышает 5%.

В ходе исследования динамики образования РО-фрагментов аэрозоля ТЭФ задержка между импульсами фрагментирующего и зондирующего лазерного излучения последовательно изменялась от 40 нс до 2 мкс с переменным шагом. При каждой задержке проводилось накопление сигнала по 100 лазерным импульсам. Для увеличения интенсивности оптических откликов сигнал интегрировался по всей $\gamma(0, 1)$ -полосе флуоресценции в интервале длин волн 253–256 нм (см. рис. 2).

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности флуоресценции РО-фрагментов от задержки зондирующего импульса относительно фрагментирующего. Временная неопределенность интенсивности

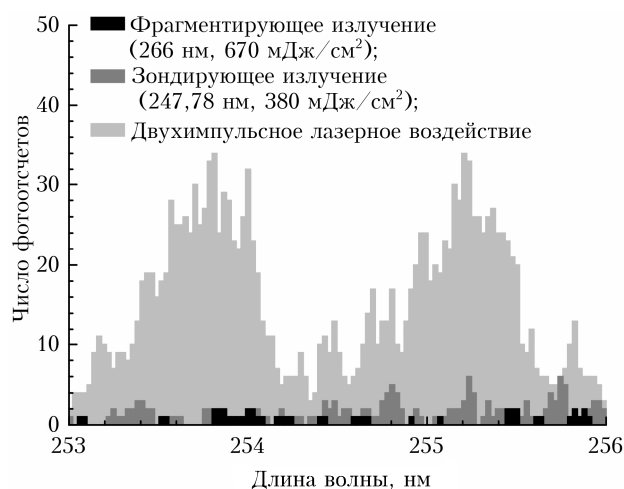


Рис. 2. Полоса $\gamma(0, 1)$ спектра ЛИФ РО-фрагментов аэрозоля ТЭФ ($6,0 \pm 0,7$ мг/л) при двухимпульсном лазерном воздействии и при воздействии отдельно фрагментирующим и зондирующим импульсным излучением

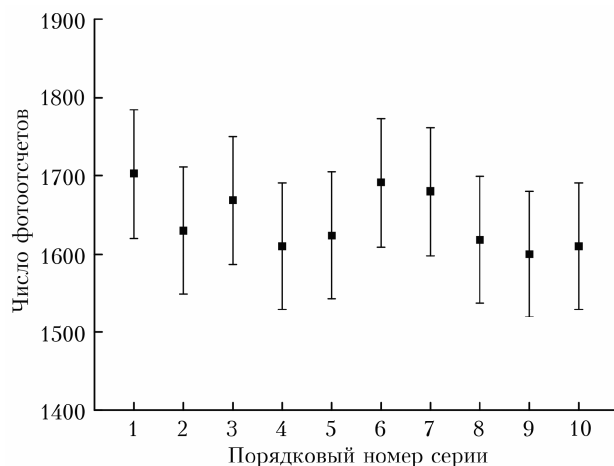


Рис. 3. Интенсивности оптических откликов от аэрозоля ТЭФ ($6,0 \pm 0,7$ мг/л) для 10 последовательных серий накопления сигналов по 100 лазерным импульсам

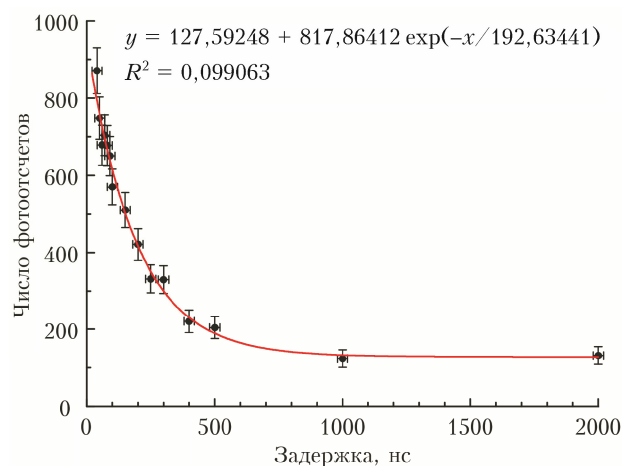


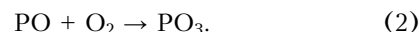
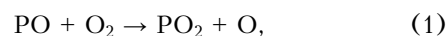
Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции РО-фрагментов аэрозоля ТЭФ ($6,0 \pm 0,7$ мг/л) при синхронизированном двухчастотном импульсном воздействии от временной задержки зондирующего импульса относительно фрагментирующего; кривая соответствует аппроксимации

ЛИФ связана с временной нестабильностью положения импульсов генерации (временным джиттером) зондирующего КгF-лазера, которая составляет ± 20 нс.

Величина временного джиттера и длительность импульсов учитывались при выборе начального значения задержки. При задержке 40 нс удалось полностью исключить временное перекрытие фрагментирующих и зондирующих импульсов между собой и тем самым исключить влияние увеличения суммарной энергии лазерного излучения на временную зависимость образования фрагментов.

Рис. 4 также показывает, что полученные экспериментальные данные с достаточно высокой точностью аппроксимируются экспоненциальной функцией с постоянной времени $\tau = 192,6 \pm 20,2$ нс. Можно утверждать, что характер наблюдаемой зависимости обусловлен исключительно инерционностью процесса фрагментации, а не временем жизни РО-фрагментов.

Моноксид фосфора — нестабильное радикальное соединение и в условиях реальной атмосферы активно вступает в реакцию с молекулярным кислородом:



В [28] определено, что реакции (1) и (2) имеют характер псевдопервого порядка с константами скорости $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молек.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При концентрации атмосферного кислорода $\sim 5,64 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ характеристическое время рассматриваемых реакций составляет ~ 15 нс, что примерно на порядок меньше τ .

В связи с отсутствием достоверных экспериментальных данных можно предположить, что одним из механизмов образования молекул монооксида фосфора в результате фотофрагментации органофосфатов являются вторичные фотохимические реакции Р-фрагментов (атомов фосфора) с атмосферным кислородом. Однако, согласно [29], константы скоростей таких реакций составляют $(2,06 \pm 0,09) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молек.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, или в пересчете на характеристическое время ~ 9 нс, что меньше τ примерно в 20 раз. Это значит, что характеристическое время τ обусловлено главным образом внутримолекулярными процессами в ТЭФ и определяет время фотофрагментации в заданных условиях.

Из зависимости, приведенной на рис. 4, также видно, что при минимальной задержке фрагментирующего и зондирующего импульсов достигается максимальная эффективность процесса ЛФ/ЛИФ аэрозоля ТЭФ, которая примерно в семь раз выше, чем при одноимпульсном лазерном воздействии.

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод, что синхронизированное двухимпульсное лазерное воздействие на аэрозольные частицы органофосфатов и их РО-фрагменты позволяет повысить эффективность ЛФ/ЛИФ. На примере аэрозоля ТЭФ показано, что при воздействии фрагментирующего и зондирующего импульсов с минимальной задержкой можно повысить эффективность ЛФ/ЛИФ примерно в семь раз по сравнению с одноимпульсным лазерным воздействием.

Установлено, что образование РО-фрагментов ТЭФ в аэрозольном состоянии под действием лазерного излучения с длиной волны 266 нм имеет спадающий экспоненциальный характер с постоянной времени $192,6 \pm 20,2$ нс.

В ходе дальнейшей работы планируется расширить номенклатуру исследуемых органофосфатов и изучить динамические закономерности образования их РО-фрагментов не только в аэрозольном, но и в капельно-жидком состоянии на различных поверхностях. Для возбуждения флуоресценции РО-фрагментов планируется переход от использования

эксимерного KrF-лазера к твердотельному перестраиваемому Ti:Sapphire-лазеру с внешним генератором третьей гармоники. За счет уменьшения длительности импульса зондирующего излучения до 7 нс и временного джиттера до ~1,5 нс удастся уточнить зависимости интенсивности ЛИФ РО-фрагментов от задержки между фрагментирующим и зондирующим импульсами.

Кроме того, сокращение длительности импульсов и временного джиттера при тех же энергетических параметрах зондирующего лазерного излучения позволит кратно снизить влияние обратного рассеяния атмосферы на соотношение сигнал/шум за счет уменьшения длительности строб-импульсов фотодетектора. Это связано с тем, что в условиях реальной атмосферы за счет столкновительного тушения азотом и кислородом радиационное время жизни электронно-возбужденных РО-фрагментов в состоянии $A^2\Sigma^+$ сокращается с ~10 до ~1 нс и для минимизации сигнала помехи обратного рассеяния атмосферы стробирование фотодетектора должно осуществляться импульсами длительностью как можно более близкой к длительности зондирующих лазерных импульсов.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке РНФ (грант № 20-79-10297, <https://rscf.ru/project/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. DOI: 10.1364/AO.35.003998.
2. 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. DOI: 10.1366/0003702991945227.
3. 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. DOI: 10.1364/AO.38.004705.
4. 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. DOI: 10.1364/AO.40.006677.
5. 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. DOI: 10.1364/OE.18.005399.
6. 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. DOI: 10.1364/OE.19.018671.
7. 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. DOI: 10.1007/s11182-016-0635-9.
8. Puchikin A.V., Panchenko Yu.N., Yampolskaya S.A., Andreev M.V., Prokopiev V.E. Laser-induced nitrogen oxide fluorescence from nitro compounds by 222 nm laser // *J. Lumin.* 2023. V. 263. P. 120073. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120073.
9. Puchikin A.V., Panchenko Yu.N., Yampolskaya S.A., Andreev M.V., Prokopiev V.E. Laser-induced fluorescence of vibrationally excited nitric oxide by femtosecond laser pulse // *J. Lumin.* 2024. V. 268. P. 120412. DOI: 10.1016/j.jlumin.2023.120412.
10. 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. DOI: 10.1016/S0030-4018(02)01250-6.
11. 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. DOI: 10.1007/s003400000382.
12. 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. DOI: 10.1117/12.887918.
13. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I. Laser-induced fluorescence of PO-photofragments of dimethyl methylphosphonate // *Appl. Opt.* 2022. V. 61, N 21. P. 6322–6329. DOI: 10.1364/AO.456005.
14. Bottorff B., Reidy E., Mielke L., Dusanter S., Stevens P.S. Development of a laser-photofragmentation laser-induced fluorescence instrument for the detection of nitrous acid and hydroxyl radicals in the atmosphere // *Adv. Mater. Technol.* 2021. V. 14, N 9. P. 6039–6059. DOI: 10.5194/amt-14-6039-2021.
15. Liao W., Hecobian A., Mastromarino J., Tan D. Development of a photo-fragmentation/laser-induced fluorescence measurement of atmospheric nitrous acid // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40, N 1. P. 17–26. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.07.001.
16. Liao W., Case A.T., Mastromarino J., Tan D., Dibb J.E. Observations of HONO by laser-induced fluorescence at the South Pole during ANTCI 2003 // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33, N 9. P. L09810-1–4. DOI: 10.1029/2005GL025470.
17. Li B., Zhang D., Yao M., Li Z. Strategy for single-shot CH₃ imaging in premixed methane/air flames using photofragmentation laser-induced fluorescence // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36, N 3. P. 4487–4495. DOI: 10.1016/j.proci.2016.07.082.
18. Li B., Jonsson M., Algotsson M., Bood J., Li Z.S., Johansson O., Aldén M., Tunér M., Johansson B. Quantitative detection of hydrogen peroxide in an HCCI engine using photofragmentation laser-induced fluorescence // *Proc. Combust. Inst.* 2013. V. 34, N 2. P. 3573–3581. DOI: 10.1016/j.proci.2012.05.080.
19. Han L., Gao Q., Li B., Li Z. Flame front visualization in highly turbulent jet flames using CH₃ photofragmentation laser-induced fluorescence // *Opt. Laser Technol.* 2023. V. 159. P. 109014. DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.109014.
20. Leffler T., Brackmann C., Aldén M., Li Z. Laser-induced photofragmentation fluorescence imaging of alkali compounds in flames // *Appl. Spectrosc.* 2017. V. 71, N 6. P. 1289–1299. DOI: 10.1177/0003702816681010.
21. Carter C.D., Skiba A.W. CH₃ imaging via photofragmentation combined with CH planar laser-induced fluorescence employing C–X (0,0) band excitation and detection // *Combust. Flame.* 2023. V. 254. P. 112851. DOI: 10.1016/j.combustflame.2023.112851.
22. Van den Bekerom D., Richards C., Huang E., Adamovich I., Frank J.H. 2D imaging of absolute methyl concentrations in nanosecond pulsed plasma by photofragmentation laser-induced fluorescence // *PSST.* 2022. V. 31. P. 095018. DOI: 10.1088/1361-6595/ac8f6c.

23. Van den Bekerom D., Tahiyat M., Huang E., Frank J., Farouk T., Farouk T. 2D-imaging of absolute OH and H₂O₂ profiles in a He–H₂O nanosecond pulsed dielectric barrier discharge by photo-fragmentation laser-induced fluorescence // PSST. 2023. V. 32, N 1. P. 015006. DOI: 10.1088/1361-6595/aca53.
24. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Aksenov V.A., Kikhthenko A.V., Tivileva M.I. Remote detector of explosive traces // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 92922G-1–4. DOI: 10.1117/12.2074055.
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. DOI: 10.1109/JQE.2021.3049579.
26. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И. Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов оргаофосфатов // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 3. С. 175–185. DOI: 10.15372/AOO20220301.
27. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Puchikin A.V. Two-pulse laser fragmentation/laserinduced fluorescence of nitrobenzene and nitrotoluene vapors // Appl. Opt. 2019. V. 58, N 27. P. 7497–7502. DOI: 10.1364/AO.58.007497.
28. 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. DOI: 10.1021/j100408a033.
29. 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. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b07855.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, S.N. Murashko. Two-pulse laser fragmentation/laser-induced fluorescence of an organophosphate aerosol.

The laser fragmentation/laser-induced fluorescence (LF/LIF) method is well known for its efficiency in detecting complex chemical compounds based on the fluorescence of their characteristic fragments. The method is applied, for example, to measuring the local content of nitrous acid and hydroxyl radicals in the atmosphere, visualization of intermediate stages of combustion processes, remote detection of substances in the gaseous state in the atmosphere and condensed state on surfaces, etc. We present for the first time the results of the experimental study of a possibility of remote excitation of LIF of characteristic photofragments of a substance in an aerosol state in the atmosphere. The organophosphorus compound triethyl phosphate (TEP) was used as the test substance. It has been shown that synchronized two-pulse laser irradiation of TEP aerosol particles and their PO-fragments (phosphorus oxide molecules) makes it possible to increase the efficiency of the LF/LIF process by approximately seven times compared to single-pulse laser exposure. It has been established that the process of formation of PO-fragments of TEP aerosol under the laser irradiation at a wavelength of 266 nm has a decaying exponential character with a characteristic time of 192.6 ± 20.2 ns. In terms of the nature of the time dependence of the formation of photofragments, the results obtained are fundamentally different from similar measurements for other compounds in gaseous and condensed states and motivate further research that will contribute to the development of the LF/LIF method.