

УДК 535.35

# Лазерно-индуцированная флуоресценция РО-фотофрагментов органофосфатов

С.М. Бобровников<sup>1,2</sup>, Е.В. Горлов<sup>1,2</sup>, В.И. Жарков<sup>✉1</sup>, А.Д. Сафьянов<sup>1,2\*</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.;  
после доработки 24.05.2022 г.;  
принята к печати 4.07.2022 г.

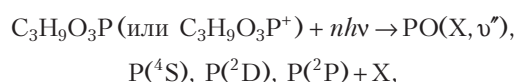
Представлены результаты расчета спектра полос флуоресценции монооксида фосфора (РО). Показано, что использование длин волн возбуждающего излучения вблизи кантов ветвей ( $P_{22} + Q_{12}$ ) и  $P_{12}$  полосы поглощения  $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi_{3/2} (v'' = 0)$  обеспечивает спектральное разделение  $\gamma(0, 1)$ -полосы флуоресценции РО и колебательно-вращательного спектра комбинационного рассеяния кислорода. Экспериментально получены спектры  $\gamma(0, 1)$ -полосы флуоресценции РО-фрагментов диметилметилфосфоната и колебательно-вращательной полосы спонтанного комбинационного рассеяния на молекулах атмосферного кислорода при воздействии излучением КГГ-лазера на длине волны 247,78 нм. Показано, что результаты расчетов формы и положения спектров флуоресценции хорошо совпадают с экспериментальными данными.

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

## Введение

Рассматриваемый в работе метод лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) впервые был предложен в [1] для *in situ* обнаружения следовых концентраций атмосферных газов. Суть метода состоит в использовании эффекта фотодиссоциации оптически малоактивных молекул с целью образования характеристических фрагментов, имеющих высокую эффективность флуоресценции. Результаты успешного применения метода можно найти в работах по обнаружению, например, нитросоединений [2–21]. Возможность использования метода ЛФ/ЛИФ для обнаружения органофосфатов (ОФ) была продемонстрирована в [11, 22, 23], где в качестве характеристических фрагментов использовались молекулы оксида фосфора РО. Несмотря на успешный опыт применения метода, критический анализ результатов экспериментов свидетельствует о принципиальной возможности дальнейшего повышения его эффективности. Очевидное направление поиска путей достижения максимальной эффективности метода ЛФ/ЛИФ — определение оптимальных условий фрагментации и возбуждения флуоресценции.

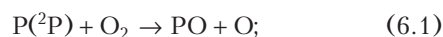
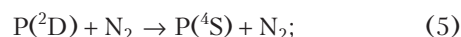
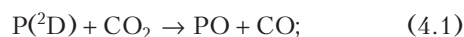
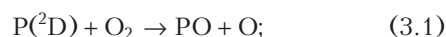
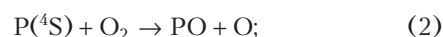
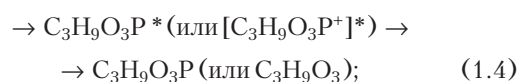
По данным [24–29], на примере диметилметилфосфоната (ДММФ,  $C_3H_9O_3P$ ) процесс ЛФ, протекающий под действием УФ-излучения, может быть представлен в виде последовательности первичных и вторичных фотохимических реакций:



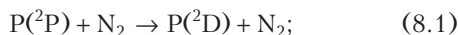
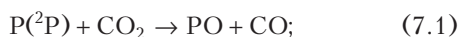
где  $X = CH_2, H_2, CO, CH_3OH, \dots$ ; (1.1)



$\rightarrow C_3H_9O_3P$ -изомер (или  $C_3H_9O_3P^+$ -изомер); (1.3)



\* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов (gorlov\_e@mail.ru); Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru); Алексей Дмитриевич Сафьянов (saf@iao.ru).



Электронно-возбужденные молекулы ДММФ, возникающие в ходе реакции (1) после поглощения кванта света (или  $n$  квантов) с энергией  $h\nu$ , превышающей порог диссоциации, обладают достаточной энергией, чтобы диссоциировать на фрагменты. При этом для возбужденной многоатомной молекулы существует несколько путей фрагментации. При фотодиссоциации ДММФ образование характеристических РО-фрагментов может происходить как напрямую при фотодиссоциации нейтральных молекул ДММФ или их катион-радикалов (реакция (1.1), так и в результате вторичных бимолекулярных реакций Р-фрагментов (атомов фосфора) с молекулярным кислородом (реакции (2), (3.1), (6.1)) и диоксидом углерода (реакции (4.1), (7.1)).

Появившиеся в процессе фотофрагментации ОФ молекулы РО, очевидно, могут служить маркерами исходных соединений и лечь в основу построения метода обнаружения молекул ОФ в атмосфере. Кроме того, при определенной интенсивности возбуждающего излучения признаком присутствия ОФ может служить спонтанная эмиссия излучения возбужденными атомарными Р-фрагментами [30]. Можно предложить несколько подходов к реализации ЛФ/ЛИФ-метода для обнаружения молекул ОФ, отличающихся способами возбуждения флуоресценции характеристических РО-фрагментов.

В настоящей работе рассматривается способ возбуждения фрагментов при использовании полос поглощения перехода  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ , попадающих в область генерации перестраиваемого КгF-лазера (область перестройки  $248,3 \pm 0,6$  нм).

## Спектр испускания оксида фосфора

Очевидно, что для эффективного лазерного возбуждения молекулы необходимо выбирать длину волны излучения, соответствующую максимуму интенсивности поглощения. С целью выбора оптимальной схемы лазерного возбуждения флуоресценции РО-фрагментов ОФ авторами было проведено моделирование спектров полос поглощения, соответствующих наиболее интенсивным электронным переходам  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$  и  $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$  молекулы РО [31, 32]. Предложенная модель позволила, в частности, определить перспективные полосы поглощения для эффективного возбуждения переходов, а также оптимальные дли-

ны волн возбуждения для каждой из полос и оценить эффективность возбуждения для типовых значений ширины лазерной линии. При этом сравнение полученных данных свидетельствует о том, что эффективность возбуждения электронного перехода  $B^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$  молекул РО примерно на порядок ниже, чем перехода  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ .

Расчетные значения длин волн  $\lambda_{\max}$ , соответствующих максимумам интенсивности поглощения дублетных полос  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{1/2}(v''=0)$  и  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$ , представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения длин волн, соответствующих максимумам интенсивности ветвей полосы поглощения  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$

Ветвь	$\lambda_{\max}$ , нм (в воздухе)
<i>Полоса <math>A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}</math></i>	
$Q_{11} + P_{21}$	246,261
$P_{11}$	246,399
<i>Полоса <math>A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}</math></i>	
$P_{22} + Q_{12}$	247,621
$P_{12}$	247,776

Пример расчетного спектра флуоресценции РО, индуцированной в результате возбуждения перехода  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$  при  $\lambda_{\max} = 247,776$  нм, приведен на рис. 1. Расчет выполнен в предположении, что линия возбуждающего излучения имеет гауссову форму с шириной  $\Delta\lambda = 5$  нм. Полученная  $\gamma$ -система полос в диапазоне 245–265 нм состоит из трех дублетных полос  $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0, 1, 2)$ :  $\gamma(0, 0)$ ,  $\gamma(0, 1)$  и  $\gamma(0, 2)$ .

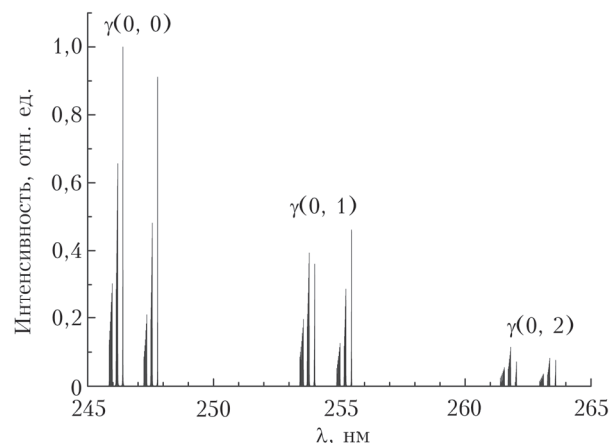


Рис. 1. Расчетный спектр флуоресценции, индуцированной в результате возбуждения перехода  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$  молекулы РО при  $\lambda_{\max} = 247,776$  нм и  $\Delta\lambda = 5$  нм

Практическая реализация метода ЛФ/ЛИФ, несмотря на высокие сечения процесса взаимодействия, предполагает для обеспечения высокой чувствительности использование мощного лазерного импульса. При этом отклик атмосферы на частоте лазерного излучения, обусловленный эффектами аэрозольного и молекулярного рассеяний, будет

значительно больше ожидаемого сигнала флуоресценции. Чтобы выделить сигналы флуоресценции РО-фрагментов, необходимо обеспечить достаточный уровень подавления линии несмещенного рассеяния. Очевидно, что в этом случае придется полностью пожертвовать  $\gamma(0, 0)$ -полосой флуоресценции, которая практически перекрывается со спектром линии несмещенного рассеяния. При выделении  $\gamma(0, 1)$ - и  $\gamma(0, 2)$ -полос необходимо также учесть, что в области их расположения могут присутствовать другие источники шума. Это может быть стоксово свечение случайных примесей атмосферы, свойства которых трудно оценить априорно, или стоксово спонтанное комбинационное рассеяние на молекулах основных атмосферных газов.

Расчетное положение стоксовых полос комбинационного рассеяния азота и кислорода при возбуждении излучением с  $\lambda_{\max}$  (см. табл. 1) представлено на рис. 2–5. Положение колебательно-вращательной полосы при комбинационном рассеянии определяется частотным сдвигом относительно линии возбуждающего излучения и меняется при изменении длины волны возбуждения. Положение же полос флуоресценции определяется значениями молекулярных термов и не зависит от положения линии возбуждающего излучения. Это обстоятельство позволяет выбирать длины волн возбуждения молекулы РО таким образом, чтобы избежать наложения спектров комбинационного рассеяния и флуоресценции.

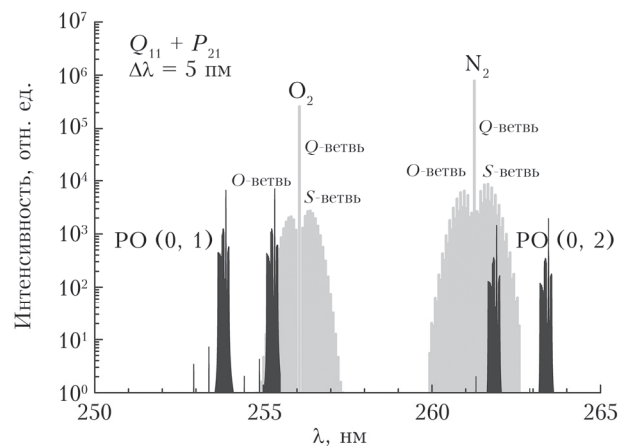


Рис. 2. Расчетные спектры флуоресценции РО и комбинационного рассеяния на молекулах азота и кислорода при возбуждении излучением с  $\lambda = 246,26$  нм

Из рис. 2–5 видно, что при возбуждении РО излучением с длиной волны вблизи кантов в ветвях ( $Q_{11} + P_{21}$ ),  $P_{11}$ , ( $P_{22} + Q_{12}$ ) или  $P_{12}$  полосы поглощения  $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$  полосы  $\gamma(0, 1)$  и  $\gamma(0, 2)$  спектра флуоресценции частично или полностью перекрываются с колебательно-вращательными полосами спектра комбинационного рассеяния на молекулах азота и кислорода. При возбуждении РО излучением с  $\lambda = 247,62$  и  $247,78$  нм полоса  $\gamma(0, 1)$  спектра флуоресценции не перекрывается со спектральными откликами от основных

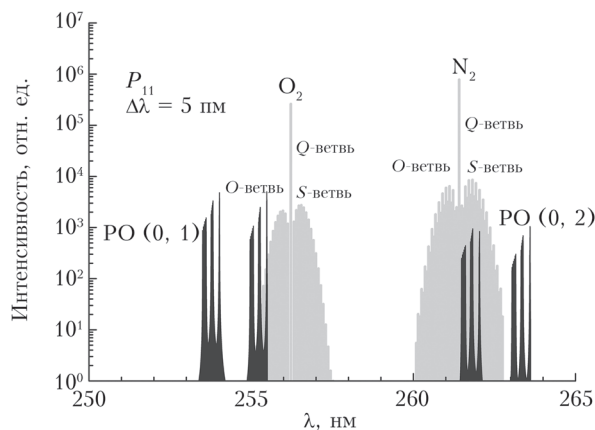


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, с  $\lambda = 246,40$  нм

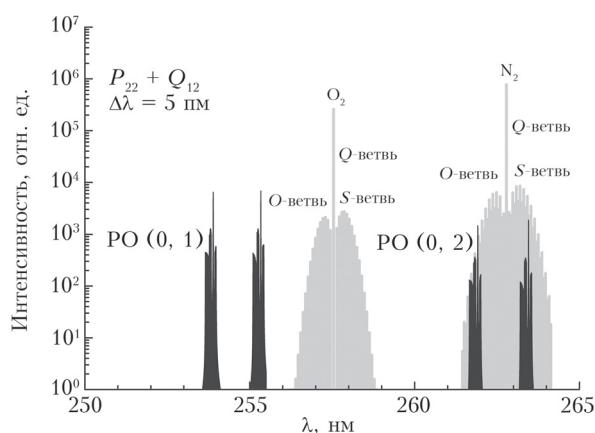


Рис. 4. То же, что и на рис. 2, с  $\lambda = 247,62$  нм

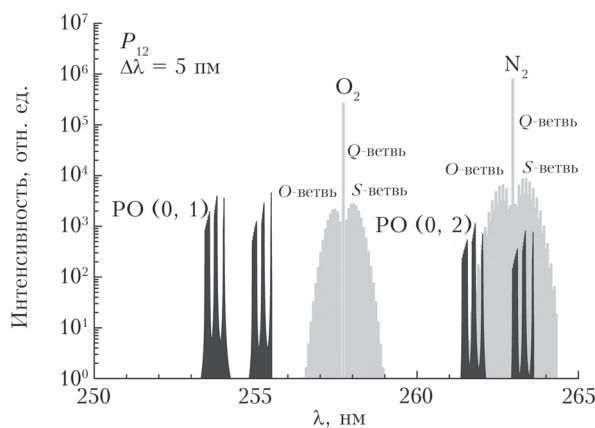


Рис. 5. То же, что и на рис. 2, с  $\lambda = 247,78$  нм

компонент атмосферы (рис. 4 и 5), что обосновывает выбор этой полосы флуоресценции в качестве основной рабочей.

## Эксперимент

Поскольку эффективность фотофрагментации слабо зависит от длины волны, для фрагментации может использоваться тот же источник излучения, что и для возбуждения флуоресценции РО-фрагментов. Этот прием известен как *one-color*

ЛФ/ЛИФ. Далее в работе приведены результаты апробации метода ЛФ/ЛИФ для обнаружения ОФ при использовании Krf-лазера с узкой линией генерации (FWHM 5 нм) на краю контура усиления в области расположения канта ветви  $P_{12}$  полосы поглощения  $A^2\Sigma^+ (v' = 0) - X^2\Pi (v'' = 0)$  молекулы PO (рис. 6) [33]. Параметры лазера даны в табл. 2. Блок-схема установки для экспериментальных исследований представлена на рис. 7.

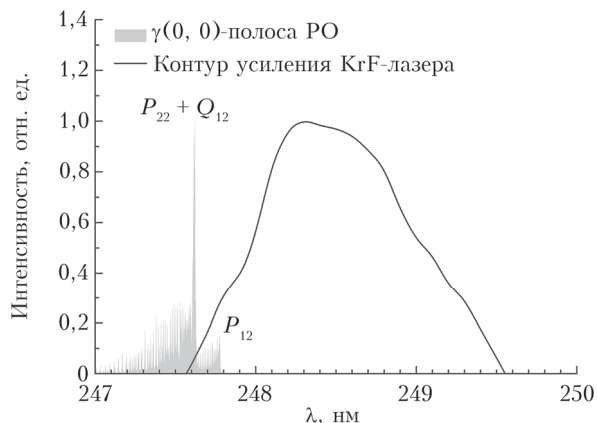


Рис. 6. Перекрывание  $\gamma(0, 0)$ -полосы спектра поглощения молекулы PO и контура усиления Krf-лазера [34]. Моделирование спектра поглощения PO выполнено для случая равновесного распределения по вращательным состояниям молекулы при температуре 300 К

Таблица 2

Параметры Krf-лазера

Параметр	Значение
Длина волны излучения, нм	$247,776 \pm 0,003$
Диапазон перестройки, нм	247,60–249,50
Максимальная энергия в импульсе, мДж	100
Ширина линии излучения, нм	5
Частота повторения импульсов, Гц	1–10
Длительность импульса излучения ( $\tau_{0,5}$ ), нс	30
Расходимость пучка, мрад	1
Размер пучка на выходе лазера, мм	$18 \times 9$

Выходной пучок излучения лазера с помощью поворотного направляющего зеркала и призмного блока П1, П2 направляется в газовую кювету с парами ОФ. Линзовая система Л1, Л2 используется для изменения расходимости излучения с целью обеспечения необходимой плотности энергии излучения лазера внутри кюветы. Призмный блок применяется для спектральной очистки излучения лазера. Линзой Л3 сигнал флуоресценции PO-фрагментов собирается под углом  $90^\circ$  к направлению возбуждающего излучения и фокусируется на входную щель спектрометра Shamrock SR-500i (Andor Technology Ltd). Вектор напряженности электрического поля излучения лазера параллелен горизонтальной плоскости (плоскости чертежа рис. 7). При такой ориентации вектора индикатриса аэрозольного и молекулярного рассеяний в направлении оптической оси приемника обращается в нуль. Это обстоятельство позволяет снизить помеху несмещенного рассеяния на несколько порядков.

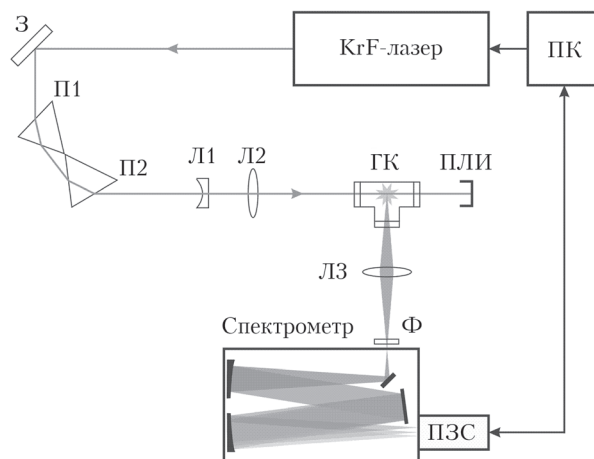


Рис. 7. Блок-схема установки для исследования процесса ЛФ/ЛИФ ОФ: З – поворотное зеркало; П1 и П2 – кварцевые дисперсионные призмы; Л1–Л3 – кварцевые линзы; ГК – газовая кювета; ПЛИ – поглотитель лазерного излучения;  $\Phi$  – крайовой длинноволновый фильтр Semrock LP02-248RS-25; ПК – персональный компьютер; ПЗС – стробируемая видеокамера с усилителем яркости

Форма огибающей выделенного участка спектра оптического отклика анализировались с помощью матричного фотодетектора на основе стробируемой ПЗС-камеры с усилителем яркости iStar DH-712 (Andor Technology Ltd). Результаты фотодетектирования передавались в систему сбора, обработки и хранения информации, построенной на базе ПК. При подготовке эксперимента в кювету, заполненную воздухом при атмосферном давлении, помещался ДММФ в объеме, достаточном для создания давления насыщающих паров при температуре  $21^\circ\text{C}$  ( $\sim 83$  Па) [34].

В ходе экспериментов плотность энергии излучения лазера в объеме кюветы поддерживалась на уровне  $1\text{--}15$  Дж/см<sup>2</sup> при частоте следования импульсов 10 Гц. Регистрация оптического отклика велась в режиме счета фотонов при накоплении сигнала по 500 лазерным импульсам.

## Результаты и обсуждение

На рис. 8 представлены результаты эксперимента по регистрации спектров  $\gamma(0, 1)$ -полосы ЛИФ PO-фрагментов ДММФ и колебательно-вращательной полосы спонтанного комбинационного рассеяния на молекулах атмосферного кислорода при воздействии излучением Krf-лазера на  $\lambda = 247,78$  нм. Для подавления помехи несмещенного рассеяния и выделения слабых сигналов ЛИФ и комбинационного рассеяния совместно со спектрометром использовался крайовой длинноволновый фильтр Semrock LP02-248RS-25.

В области  $\lambda = 253\text{--}256$  нм, как и ожидалось, обнаружена  $\gamma(0, 1)$ -полоса ЛИФ PO-фрагментов. В области  $\lambda = 257\text{--}259$  нм угадываются контуры колебательно-вращательной полосы комбинационного рассеяния кислорода. Спектры полностью разделяются, как и было предсказано теоретическим

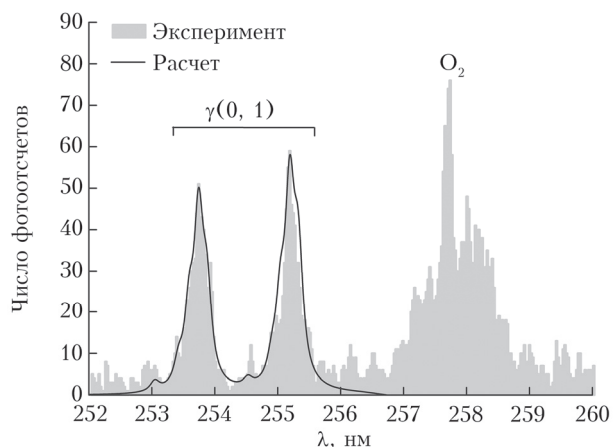
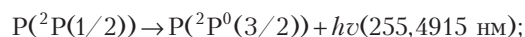
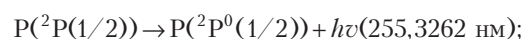
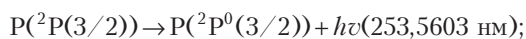
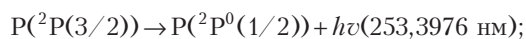


Рис. 8. Расчетный и экспериментальный спектры  $\gamma(0, 1)$ -полосы флуоресценции РО-фрагментов ДММФ и колебательно-вращательный спектр комбинационного рассеяния на молекулах атмосферного кислорода

расчетом (см. рис. 5). Также видно, что расчетный спектр  $\gamma(0, 1)$ -полосы, полученный с учетом аппаратной функции системы «фильтр–спектрометр», по форме и положению совпадает с экспериментальными данными.

В ходе исследования мы не выяснили, появляются ли в процессе фотодиссоциации ДММФ при используемых плотностях энергии лазерного излучения возбужденные атомы фосфора. Согласно данным [30] эмиссионный спектр фосфора в выделенном диапазоне длин волн содержит четыре линии, совпадающие со спектром  $\gamma(0, 1)$ -полосы флуоресценции РО:



В ходе дальнейших работ планируется проверить это предположение экспериментально. Кроме того, практический интерес представляет исследование возможности использования двухимпульсного возбуждения ЛФ/ЛИФ и повышения эффективности ЛФ/ЛИФ ОФ за счет организации оптимальной задержки между фрагментирующим и зондирующим импульсами, необходимой для образования максимального количества РО-фрагментов.

## Заключение

Проведены расчеты спектра флуоресценции РО, индуцированной в результате возбуждения перехода  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$  при  $\lambda_{\max} = 247,78$  нм. Расчет выполнен в предположении, что линия возбуждающего излучения имеет гауссову форму с шириной 5 нм. Полученная  $\gamma$ -система полос в диапазоне  $\lambda = 245\text{--}265$  нм состоит из трех дублетных полос  $\gamma(0, 0)$ ,  $\gamma(0, 1)$  и  $\gamma(0, 2)$ .

В результате расчета положения полос флуоресценции РО при возбуждении на оптимальных

длинах волн показано, что использование длин волн возбуждающего излучения вблизи кантов ветвей ( $P_{22} + Q_{12}$ ) и  $P_{12}$  полосы поглощения  $A^2\Sigma^+(v'=0) - X^2\Pi_{3/2}(v''=0)$  обеспечивает спектральное разделение  $\gamma(0, 1)$ -полосы ЛИФ РО и колебательно-вращательного спектра комбинационного рассеяния кислорода.

Экспериментально получены спектры  $\gamma(0, 1)$ -полосы ЛИФ РО-фрагментов ДММФ и колебательно-вращательной полосы спонтанного комбинационного рассеяния на молекулах атмосферного кислорода при воздействии излучением КгF-лазера на длине волны 247,78 нм. Показано, что результаты расчетов формы и положения спектров флуоресценции по модели хорошо совпадают с экспериментальными данными.

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

## Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Galloway D.B., Glenewinkel-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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
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.
12. *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.
  13. *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.
  14. *Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Zayhowski J.J., Edwards B., Rothschild M.* Experimental demonstration of remote optical detection of trace explosives // *Proc. SPIE*. 2008. V. 6954. P.695407–8.
  15. *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.
  16. *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.
  17. *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.
  18. *Бобровников С.М., Горлов Е.В.* Лидарный метод обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере // *Оптика атмосфер. 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.
  19. *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.
  20. *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, 692. P. 1–11.
  21. *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.
  22. *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.
  23. *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.
  24. *Yang L., Shroll R.M., Zhang J., Lourderaj U., Hase W.L.* Theoretical investigation of mechanisms for the gas-phase unimolecular decomposition of DMMP // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113, N 49. P. 13762–13771.
  25. *Gutsev G.L., Boateng D.A., Jena P., Tibbetts K.M.* A theoretical and mass spectrometry study of dimethyl methylphosphonate: New isomers and cation decay channels in an intense femtosecond laser field // *J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 121, N 44. P. 8414–8424.
  26. *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.
  27. *Douglas K.M., Blitz M.A., Mangan T.P., Westerman C.M., Plane J.M.C.* Kinetic study of the reactions  $\text{PO} + \text{O}_2$  and  $\text{PO}_2 + \text{O}_3$  and spectroscopy of the PO radical // *J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 124, N 39. P. 7911–7926.
  28. *Henshaw T.L., MacDonald M.A., Stedman D.H., Combe R.D.* The  $\text{P}(^4\text{S}_u) + \text{N}_3(^2\Pi_g)$  reaction: Chemical generation of a new metastable state of PN // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91, N 11. P. 2838–2842.
  29. *Acuna A.U., Husain D., Wiesenfeld J.R.* Kinetic study of electronically excited phosphorus atoms,  $\text{P}(^3^2\text{D}_j, ^3^2\text{P}_j)$ , by atomic absorption spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58, N 2. P. 494–499.
  30. *Atomic Spectra Database (ver. 5.9) // NIST.* Gaithersburg, 2022. URL: <https://physics.nist.gov/asd>. DOI: 10.18434/T4W30F.
  31. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И.* Эффективность лазерного возбуждения PO-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.
  32. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Мурашко С.Н.* Оценка эффективности лазерного возбуждения перехода  $\text{B}^2\Sigma^+(v' = 0) - \text{X}^2\Pi(v'' = 0)$  оксида фосфора // *Оптика атмосфер. и океана*. 2022. Т. 35, № 5. С. 361–368.
  33. *Panchenko Y., Puchikin A., Yampolskaya S., Bobrovnikov S., Gorlov E., Zharkov V.* Narrowband KrF laser for lidar systems // *IEEE J. Quant. Electron.* 2021. V. 57, N 2. P. 1–5.
  34. *Butrow A.B., Buchanan J.H., Tevault D.E.* Vapor pressure of organophosphorus nerve agent simulant compounds // *Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54, N 6. P. 1876–1883.

*S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, A.D. Safyanov.* **Laser-induced fluorescence of PO photofragments of organophosphates.**

Results of calculating the spectrum of phosphorus monoxide (PO) fluorescence bands are presented. It is shown that the use of excitation radiation with wavelengths near the bandheads of the ( $P_{22} + Q_{12}$ ) and  $P_{12}$  branches of the  $\text{A}^2\Sigma^+(v' = 0) - \text{X}^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$  band provides a spectral separation of the  $\gamma(0, 1)$  PO fluorescence band and the vibrational-rotational Raman spectrum of oxygen. The spectra of the  $\gamma(0, 1)$  fluorescence band of PO fragments of dimethylmethylphosphonate and the vibrational-rotational band of spontaneous Raman scattering on atmospheric oxygen molecules were experimentally obtained under exposure to KrF-laser radiation at a wavelength of 247.78 nm. It is shown that the results of calculations of the shape and position of the fluorescence spectra are in good agreement with the experimental data.