

УДК 535.37

Антистоксова лазерно-индуцированная флуоресценция РО-фотофрагментов органофосфатов

С.М. Бобровников, Е.В. Горлов, В.И. Жарков✉, С.Н. Мурашко*

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

Поступила в редакцию 18.02.2025;

после доработки 29.02.2025;

принята к печати 06.03.2025

Впервые показана возможность возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов органофосфатов. На примере капельно-жидких следов триэтилфосфата на бумажной поверхности определено, что относительная населенность колебательных уровней $v'' = 1$ и $v'' = 2$ соответствует колебательной температуре фрагментов около 780 К. Выявлены признаки, указывающие на значительное нарушение равновесного распределения фрагментов по вращательным состояниям. Определено, что способ возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов триэтилфосфата с первого колебательного уровня основного состояния $X^2\Pi$ ($v' = 1$) на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) обеспечивает наибольшую помехозащищенность ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения органофосфатов. Полученные результаты могут быть использованы при выборе оптимального способа возбуждения флуоресценции РО-фрагментов при реализации ЛФ/ЛИФ-метода дистанционного обнаружения следов органофосфатов.

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

Введение

Одним из факторов, ограничивающих чувствительность метода лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) при обнаружении целевых веществ в различных агрегатных состояниях по стоксовой флуоресценции их характеристических фотофрагментов, является широкополосная флуоресценция атмосферных примесей и/или материала поверхности-носителя обнаруживаемого вещества [1–10]. В зависимости от концентрации целевых веществ интенсивность флуоресценции фотофрагментов (сигнал) может оказаться меньше интенсивности флуоресценции интерферентов (шум), что не позволит выделить сигнал на фоне шума и провести надежное обнаружение.

Другим источником шума является стоксово спонтанное комбинационное рассеяние (КР) на молекулах основных атмосферных газов [1–4, 11]. Например, для органофосфатов в [12] показано, что полосы ЛИФ РО-фрагментов (молекул оксида фосфора) и спектры КР азота и кислорода на некоторых длинах волн возбуждающего лазерного излучения могут частично или полностью перекрываться.

Повысить помехоустойчивость метода ЛФ/ЛИФ возможно путем возбуждения антистоксовой флуоресценции фотофрагментов с верхних колебательных уровней (с колебательным квантовым числом $v'' > 0$) [5, 8–10]. Тогда спектры излучения флуоресценции будут смещены в коротковолновую область как относительно линии возбуждающего лазерного излучения, так и относительно спектров КР атмосферных составляющих и спектров стоксовой флуоресценции материалов подложек или возможных атмосферных примесей. Отметим, что для молекул в состоянии термодинамического равновесия такой способ возбуждения оказался неэффективным. Действительно, в условиях термодинамического равновесия при атмосферных температурах в соответствии с распределением Больцмана населенность колебательных уровней ($v'' > 0$) на несколько порядков ниже, чем населенность основного колебательного состояния ($v'' = 0$). Следовательно, и интенсивность флуоресценции, возбуждаемой в результате переходов с уровней $v'' > 0$, будет крайне низкой. Как было неоднократно установлено на примере нитросоединений, в процессе фотодиссоциации сложных многоатомных молекул при образовании фрагментов термодинамическое равновесие существенно нарушается, что приводит к многократному повышению интенсивности антистоксовой флуоресценции [12–16].

* 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).

Данные об относительном распределении населенностей колебательных уровней РО-фрагментов органофосфатов могут быть получены из результатов [17]. В работе показано, что при лазерном фотоллизе паров диметилметилфосфоната излучением на длинах волн $\lambda = 193$ и 248 нм образуются РО-фрагменты, распределение которых по колебательным состояниям соответствует колебательной температуре $T_{\text{vib}} \approx 750$ К. Для других органофосфатов и их агрегатных состояний подобные сведения в литературе не найдены.

Цель настоящего исследования — экспериментальная оценка эффективности возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фотофрагментов капельно-жидких следов органофосфатов на поверхностях объектов.

Материалы и методы

1. Выбор способов возбуждения антистоксовой лазерно-индуцированной флуоресценции РО-фрагментов органофосфатов

Предварительно оценить относительную эффективность возможных способов возбуждения флуоресценции молекул РО можно по значениям факторов Франка—Кондона (ФФК) соответствующих электронно-колебательных переходов. Для оптических переходов из основного состояния $X^2\Pi$ молекулы РО в электронно-возбужденные состояния $A^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$ (рис. 1) значения ФФК приведены в [18–21]. Значения ФФК для других электронных переходов в литературе не представлены.

Сравнительная оценка эффективности лазерного возбуждения переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ в наиболее интенсивных полосах поглощения [23, 24] показала, что переход $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ является предпочтительным для обнаружения органофосфатов методом ЛФ/ЛИФ. Рассмотрим возможные варианты возбуждения флуоресценции молекулы РО в результате переходов $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

Значения ФФК для различных комбинаций переходов между состояниями $X^2\Pi$ ($v'' = 0, 1, 2$) и $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0, 1, 2$) представлены в табл. 1 [18]. При регистрации флуоресценции с фиксированного уровня v' на различные уровни v'' отношение интенсивностей полос будет соответствовать данным табл. 1. Эта информация важна для выбора оптимальной полосы.

Кроме значений ФФК следует принять во внимание также и значения относительной населенности колебательных уровней v'' . Установленное по данным [17] относительное распределение населенности колебательных уровней РО-фрагментов диметилметилфосфоната составляет $(v'' = 0) : (v'' = 1) : (v'' = 2) \approx 1 : 1 \cdot 10^{-1} : 1 \cdot 10^{-2}$. Ясно, что механизмы фотодиссоциации веществ могут различаться в зависимости от их молекулярной структуры, длины волны фрагментирующего излучения, энергии и длительности

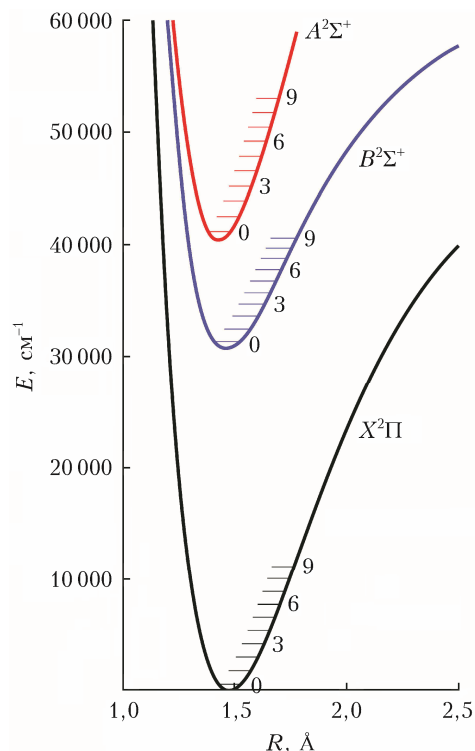


Рис. 1. Электронные термы молекулы РО: E — энергия; R — межъядерное расстояние [22] (см. цветные рисунки на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.38-2025/iss.5>)

Таблица 1

Факторы Франка—Кондона переходов $A^2\Sigma^+ (v' = 0, 1, 2) - X^2\Pi (v'' = 0, 1, 2)$

$v' \backslash v''$	0	1	2
0	0,696	0,258	0,041
1	0,244	0,280	0,353
2	0,050	0,318	0,185

лазерных импульсов, агрегатного состояния вещества, давления и температуры окружающей среды и т.д. [25]. Сделать адекватные количественные оценки вероятности образования колебательно-возбужденных РО-фрагментов и их распределения по колебательным состояниям для разных органофосфатов по имеющимся в литературе сведениям невозможно. Вопрос остается открытым и требует комплексных исследований с использованием прецизионных методов анализа. Тем не менее обоснованные предположения о заметной доле колебательно-возбужденных РО-фрагментов в продуктах фотоллиза позволяют рассчитывать на возможность использования антистоксовой флуоресценции в качестве надежного индикатора при обнаружении органофосфатов.

В табл. 2 представлены несколько схем возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов для возможных сочетаний переходов $A^2\Sigma^+ (v' = 0, 1, 2) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1, 2)$. Для подтверждения гипотезы о наличии колебательно-возбужденных молекул РО в составе продуктов лазерной

Таблица 2

Способы возбуждения антистоксовой флуоресценции РО

Возбуждение		Антистоксовая флуоресценция	
Переход	Полоса поглощения	Переход	Полоса флуоресценции
$A^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(0, 1)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 0)$	$\gamma(0, 0)$
$A^2\Sigma^+ (v' = 1) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(1, 1)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 1) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 0)$	$\gamma(1, 0)$
$A^2\Sigma^+ (v' = 2) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(2, 1)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 2) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 0)$	$\gamma(2, 0)$
$A^2\Sigma^+ (v' = 0) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 2)$	$\gamma(0, 2)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 0) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(0, 1)$
$A^2\Sigma^+ (v' = 1) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 2)$	$\gamma(1, 2)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 1) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(1, 1)$
$A^2\Sigma^+ (v' = 2) \leftarrow X^2\Pi (v'' = 2)$	$\gamma(2, 2)$	$A^2\Sigma^+ (v' = 2) \rightarrow X^2\Pi (v'' = 1)$	$\gamma(2, 1)$

фрагментации капельно-жидких следов органофосфатов проведем экспериментальное исследование по возбуждению антистоксовой ЛИФ РО-фрагментов в $\gamma(0, 1)$ - и $\gamma(0, 2)$ -полосах поглощения. Определим длины волн возбуждения для выбранных полос.

В [23] показано, что каждую полосу перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ можно разделить на полосы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$, которые отстоят одна от другой на величину дублетного расщепления состояния $X^2\Pi$. Для полосы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ будут иметь место три главные ветви (Q_{11}, P_{11}, R_{11}) и три ветви-спутника (Q_{21}, P_{21}, R_{21}); для полосы $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$: Q_{22}, P_{22}, R_{22} — главные ветви и Q_{12}, P_{12}, R_{12} — ветви-спутники. Вследствие малого дублетного расщепления состояния $A^2\Sigma^+$ ветви Q_{11} и P_{21}, P_{22} и Q_{12}, Q_{22} и R_{11} и Q_{21} не разрешаются, так как попарно лежат очень близко друг к другу. Поэтому каждая из полос $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$ имеет только четыре ветви, две из которых образуют канты. Расчетные значения длин волн, соответствующих максимумам интенсивности поглощения вблизи кантов ветвей полос $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Длины волн (нм), соответствующие максимумам интенсивности поглощения в ветвях $Q_{11} + P_{21}, P_{11}$ (полоса $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2}$) и $P_{22} + Q_{12}, P_{12}$ (полоса $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$)

γ -полоса поглощения	Ветвь			
	$Q_{11} + P_{21}$	P_{11}	$P_{22} + Q_{12}$	P_{12}
(0, 1)	253,891	254,021	255,337	255,484
(0, 2)	261,919	262,043	263,458	263,597

Из табл. 3 видно, что для возбуждения электронно-колебательных переходов РО-фрагментов в выбранных полосах поглощения, отстоящих друг от друга примерно на 8 нм, необходимо использовать перестраиваемый источник зондирующего лазерного излучения. Кроме того, для более эффективного возбуждения ЛФ/ЛИФ следов органофосфатов на поверхностях [26] целесообразно использовать метод двухимпульсного лазерного воздействия с оптимальной задержкой между фрагментирующим и зондирующим импульсами.

2. Аппаратура

Эксперименты по возбуждению антистоксовой флуоресценции РО-фотофрагментов капельно-жидких следов органофосфатов на поверхностях объектов выполнялись с использованием лабораторного стенда, функциональная схема которого представлена на рис. 2.

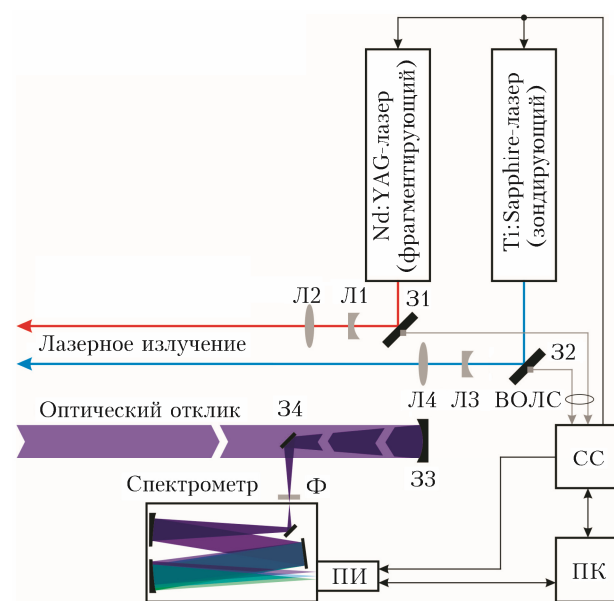


Рис. 2. Функциональная схема лабораторного стенда: Л1, Л2, Л3 и Л4 — линзы; 31 и 32 — направляющие зеркала; 33 и 34 — зеркала приемного объектива; Ф — полосовой светофильтр; ПИ — приемник излучения; СС — система синхронизации; ВОЛС — волоконно-оптическая линия связи; ПК — персональный компьютер

Принцип действия стенда состоит в следующем. При запуске измерительного цикла система синхронизации СС посылает импульс запуска, определяющий момент формирования импульса излучения фрагментирующего лазера. Импульс излучения через зеркально-линзовую передающую оптическую систему 31—Л1—Л2 направляется в заданную область поверхности удаленного объекта и формирует на ней пятно подсвета. При наличии следов органофосфатов в области пятна подсвета происходит их фотодиссоциация с образованием РО-фрагментов.

Через некоторое время после воздействия импульса фрагментации на вещество следа вблизи поверхности формируется облако продуктов фрагментации. В этот момент система синхронизации дает команду зондирующему лазеру на излучение импульса, который с помощью передающей оптической системы З2–ЛЗ–Л4 доставляется в область фрагментации и возбуждает флуоресценцию РО-фрагментов. Часть излучения флуоресценции попадает в приемный объектив ЗЗ–З4 и, пройдя спектральную фильтрацию, доходит до фотодетектора. Оцифрованный сигнал передается в ПК для последующей обработки и хранения.

Для фрагментации следов органофосфатов использовалось излучение четвертой гармоники Nd:YAG-лазера Q-Smart 850 (LUMIBIRD). Источником зондирующего излучения служил импульсный Ti:Sapphire-лазер LX329 с внешним генератором третьей гармоники LG312 (SOLAR Laser Systems), обеспечивающий перестройку длины волны в диапазоне 235–320 нм. Положение линии генерации контролировалось с помощью высокоточного широкодиапазонного измерителя длины волны SHR (SOLAR Laser Systems). В ходе экспериментов плотность энергии фрагментирующего излучения на поверхности объекта поддерживалась на уровне 200 МДж/см², а зондирующего – 100 МДж/см².

Для подавления помехи несмещенного рассеяния и выделения $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции РО-фрагментов использовался дифракционный спектрометр Shamrock SR-500i (Andor Technology Ltd.) в сочетании с полосовым интерференционным фильтром Ф Hg01-254-25 (Semrock Inc.), установленным под углом 26° к плоскости входной щели. При наклонном положении фильтра кривая пропускания смещается в коротковолновую область спектра, обеспечивая пропускание для выделяемой $\gamma(0, 0)$ -полосы на уровне 0,7 и эффективное подавление линии несмещенного рассеяния примерно на два порядка. Детектирование оптических сигналов выполнялось в режиме счета фотонов с помощью стробируемой ПЗС-камеры с усилителем яркости iStar DH-712 (Andor Technology Ltd.). Лазеры и ПЗС-камера запускались системой синхронизации СС, описанной в [27].

В качестве исследуемого вещества в экспериментах использовался триэтилфосфат (ТЭФ) чистотой выше 99,8% (Sigma-Aldrich). С помощью пипетки объемом дозирования 10 мкл (Thermo Fisher Scientific Inc.) вещество наносилось на выделенную площадь (1 см²) подложки. Создаваемая таким образом поверхностная концентрация следов составляла ~10 мг/см². С целью длительного удержания капельно-жидких следов ТЭФ на вертикально ориентированной поверхности образца в качестве подложки выступал пористый материал – бумага плотностью 220 г/м². Подготовленный образец располагался на расстоянии 8,5 м от лабораторного стенда.

Для повышения интенсивности оптических откликов от следов ТЭФ временной интервал между фрагментирующим и зондирующим лазерными им-

пульсами выбирался равным 2 мкс. Как показано в [26], такое время необходимо для образования максимальной концентрации РО-фрагментов ТЭФ после воздействия фрагментирующего импульса.

Результаты и обсуждение

Экспериментальное исследование возможности лазерного индуцирования антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов следов ТЭФ предполагало поочередное использование зондирующего излучения на λ_{sens} в пределах $\gamma(0, 1)$ - и $\gamma(0, 2)$ -полос поглощения РО. Точные значения λ_{sens} были определены в ходе анализа расчетных спектров поглощения молекулы РО [23]. Они соответствуют положению наиболее интенсивных линий вблизи кантов ветвей ($Q_{11} + P_{21}$): 253,891 нм – для $\gamma(0, 1)$ -полосы; 261,919 нм – для $\gamma(0, 2)$ -полосы. При реализации выбранных способов возбуждения флуоресценции детектирование оптических откликов проводилось в спектральной области расположения $\gamma(0, 0)$ -полосы.

Спектры оптических откликов, зарегистрированные при двухимпульсном лазерном воздействии на поверхности образцов со следами ТЭФ и «чистых» образцов, представлены на рис. 3 и 4. Можно видеть, что для образцов со следами ТЭФ в спектральном диапазоне 244–249 нм наблюдаются полосы, совпадающие с расчетным положением двух компонент $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции молекулы РО [12]. Высокая интенсивность полос антистоксовой флуоресценции свидетельствует о существенной концентрации колебательно-возбужденных РО-фрагментов, образовавшихся в условиях эксперимента.

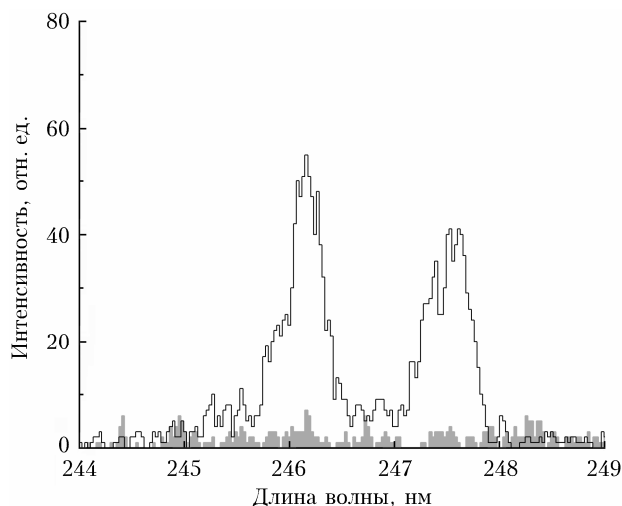


Рис. 3. Спектры оптических откликов образцов ($\lambda_{\text{sens}} = 253,891$ нм): поверхность без следов ТЭФ (серая заливка); со следами ТЭФ (10 мг/см²) (черная кривая)

Определенное по экспериментальным данным отношение интегральных по $\gamma(0, 0)$ -полосе интенсивностей флуоресценции для обоих способов возбуждения составляет примерно 6,2. Путем расчетов установлено, что полученное значение достигается

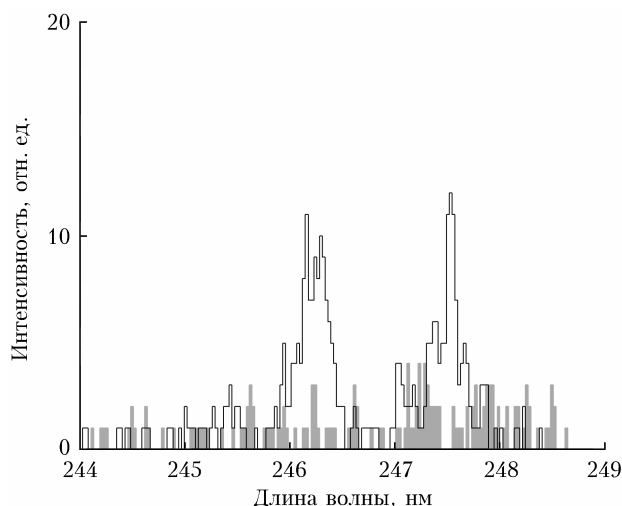


Рис. 4. То же, что и на рис. 3, для $\lambda_{\text{sens}} = 261,919$ нм

при колебательной температуре $T_{\text{vib}} \approx 780$ К и практически совпадает с данными [17] для РО-фрагментов паров диметилметифосфоната ($T_{\text{vib}} \approx 750$ К).

По виду спектра излучения ЛИФ (см. рис. 3) можно предположить, что распределение фрагментов по вращательным состояниям также существенно отличается от равновесного. Последнее подтверждается заметным перераспределением интенсивности во вращательной структуре $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции. В качестве примера на рис. 5 представлены расчетные спектры флуоресценции молекул РО, полученные для вращательных температур $T_{\text{rot}} = 300$ и 3000 К с учетом аппаратной функции спектрометра и условий возбуждения. Как видно из рис. 5, расчетный спектр для температуры 3000 К имеет большее сходство со спектром, полученным экспериментально (см. рис. 3). Для точного определения вращательной температуры фрагментов авторы планируют провести дополнительные исследования, предполагающие регистрацию спектров с более высоким разрешением.

Сопоставляя интенсивности откликов от чистой поверхности и поверхности со следами ТЭФ

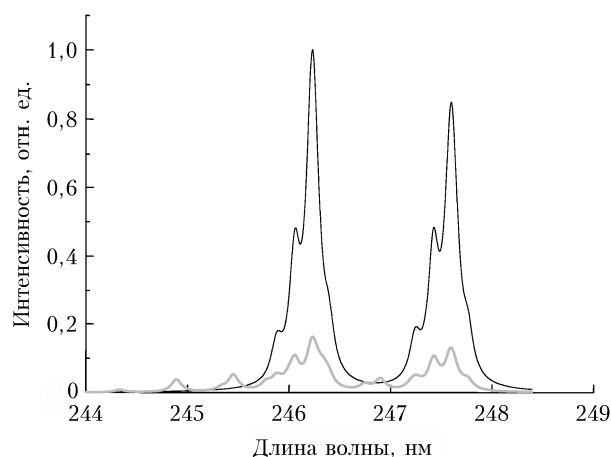


Рис. 5. Расчетные спектры $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции РО при $T_{\text{rot}} = 300$ (черная кривая) и 3000 К (серая кривая)

(см. рис. 3 и 4), можно определить, что отношение сигнал/шум составляет примерно 8,4 при возбуждении с первого колебательного уровня и 1,8 — со второго колебательного уровня. Таким образом, установлено, что возбуждение антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов в полосе поглощения $\gamma(0, 1)$ обеспечивает большую помехозащищенность метода ЛФ/ЛИФ по сравнению с другими схемами возбуждения.

При тех же условиях проведена экспериментальная оценка отношения сигнал/шум для способа возбуждения стоксовой флуоресценции фрагментов вблизи канта ветви P_{12} полосы поглощения $\gamma(0, 0)$, использованного ранее авторами в [26]. Спектр флуоресценции РО-фрагментов ТЭФ, полученный при возбуждении излучением на $\lambda = 247,776$ нм, представлен на рис. 6.

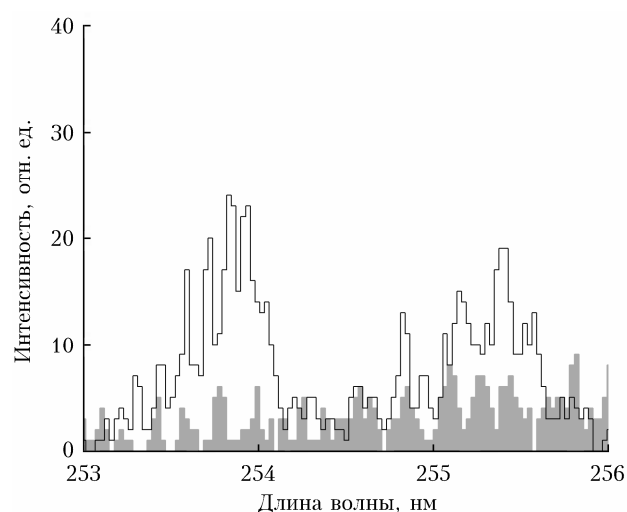


Рис. 6. То же, что и на рис. 3, для $\lambda_{\text{sens}} = 247,776$ нм

Как видно из рис. 6, отношение сигнал/шум в данном случае невелико и составляет $\sim 1,4$. Согласно численным оценкам вариант возбуждения излучением на длине волны, совпадающей с головой ветви $P_{22} + Q_{21}$ (247,621 нм), обеспечит повышение отношения сигнал/шум до 5,4. Использование других, более интенсивных голов ветвей P_{11} и $Q_{11} + P_{21}$ позволиткратно повысить величину сигнала, но и величина шума значительно вырастет за счет перекрытия спектра излучения ЛИФ ($\gamma(0, 1)$ -полоса) со спектром КР атмосферного кислорода, как было показано ранее в [12] и подтверждено в обсуждаемых экспериментах.

Заключение

Результаты серии экспериментальных работ, проведенных на модифицированном комплексе аппаратуры для исследования ЛФ/ЛИФ при двухимпульсном лазерном воздействии, впервые подтвердили возможность возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов следов органофосфатов в капельно-жидком состоянии. На примере триэтилфосфата определено, что относительная на-

селенность колебательных уровней ($v'' = 1$ и $v'' = 2$) молекулы РО, образовавшейся в процессе фрагментации, соответствует колебательной температуре фрагментов ~ 780 К. Выявлены признаки, указывающие на значительное нарушение равновесного распределения фрагментов по вращательным состояниям. На примере триэтилфосфата установлено, что способ возбуждения антистоксовой флуоресценции РО-фрагментов с первого колебательного уровня основного состояния $X^2\Pi$ ($v'' = 1$) на нулевой колебательный уровень электронно-возбужденного состояния $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) обеспечивает наибольшую помехозащищенность ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения органофосфатов.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 20-79-10297, <https://rscf.ru/project/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. DOI: 10.1364/AO.19.003597.
2. *Bradshaw J., Davis D.D.* Sequential two-photon-laser-induced fluorescence: A new method for detecting atmospheric trace levels of NO // *Opt. Lett.* 1982. V. 7, N 5. P. 224–226. DOI: 10.1364/OL.7.000224.
3. *Bradshaw J., Rodgers M., Davis D.* Single photon laser-induced fluorescence detection of NO and SO₂ for atmospheric conditions of composition and pressure // *Appl. Opt.* 1982. V. 21, N 14. P. 2493–2500. DOI: 10.1364/AO.21.002493.
4. *Bradshaw J.D., Rodgers M.O., Sandholm S.T., Kesheng S., Davis D.D.* A two-photon laser-induced fluorescence field instrument for ground-based and airborne measurements of atmospheric NO // *J. Geophys. Res.* 1985. V. 90, N D7. P. 12861–12873.
5. *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.
6. *Bessler W., Schulz C., Lee T., Jeffries J., Hanson R.* Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I. A–X(0, 0) excitation // *Appl. Opt.* 2002. V. 41, N 18. P. 3547–3557. DOI: 10.1364/AO.41.003547.
7. *Bessler W., Schulz C., Lee T., Jeffries J., Hanson R.* Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II. A–X(0, 1) excitation // *Appl. Opt.* 2003. V. 42, N 12. P. 2031–2042. DOI: 10.1364/AO.42.002031.
8. *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. DOI: 10.1117/12.850911.
9. *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.
10. *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. DOI: 10.1364/OE.19.018671.
11. *Schulz C., Sick V., Heinze J., Stricker W.* Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A–X(0, 2) excitation // *Appl. Opt.* 1997. V. 36, N 15. P. 3227–3232. DOI: 10.1364/AO.36.003227.
12. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д.* Лазерно-индуцированная флуоресценция РО-фотофрагментов органофосфатов // *Оптика атмосф. и океана.* 2022. Т. 35, № 8. С. 613–618. DOI: 10.15372/AOO20220803; *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. *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.
14. *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.
15. *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. DOI: 10.1007/s003400050870.
16. *Castle K.J., Abbott J.E., Peng X., Kong W.* Photodissociation of *o*-nitrotoluene between 220 and 250 nm in a uniform electric field // *J. Phys. Chem. A.* 2000. V. 104, N 45. P. 10419–10425. DOI: 10.1021/jp0009150.
17. *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. P. 3994–3998. DOI: 10.1021/j100408a033.
18. *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.
19. *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. DOI: 10.1063/1.451096.
20. *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. DOI: 10.3847/1538-4365/aac16a.
21. *Smyth K.C., Mallard W.G.* Two-photon ionization processes of PO in a C₂H₂/air flame // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77, N 4. P. 1779–1787. DOI: 10.1063/1.444074.
22. *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. DOI: 10.1139/p71-379.
23. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И.* Эффективность лазерного возбуждения РО-фотофрагментов органофосфатов // *Оптика атмосф. и океана.* 2022. Т. 35, № 3. С. 175–185. DOI: 10.15372/AOO20220301; *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.
24. *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 атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 5. С. 361–368. DOI: 10.15372/AOO20220503.
25. Sun Y., Shu Y., Xu T. Review of the photodecomposition of some important energetic materials // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2012. V. 9. P. 411–423.
 26. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Мурашко С.Н. Двухимпульсная лазерная фрагментация/лазерно-индуцированная флуоресценция следов ор-
ганофосфатов // Опт. журн. 2025. Т. 92, № 2. С. 106–115. DOI: 10.17586/1023-5086-2025-92-02-106-115.
 27. Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Зайцев Н.Г. Система синхронизации лазеров для двухимпульсной лазерной диагностики // Оптика атмосф. и океана. 2025. Т. 38, № 4. С. 302–307.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, S.N. Murashko. Anti-Stokes fluorescence of PO-photo-fragments of organophosphates.

This paper demonstrates for the first time the possibility of exciting anti-Stokes fluorescence of PO-fragments of organophosphates. Using the example of drop-liquid traces of triethyl phosphate on a paper surface, it was determined that the relative population of vibrational levels $v'' = 1$ and $v'' = 2$ corresponds to a vibrational temperature of fragments of about 780 K. Indicators of significant violation of the equilibrium distribution of fragments over rotational energy levels were revealed. It has been determined that the method of exciting anti-Stokes fluorescence of PO-fragments of triethyl phosphate from the first vibrational level of the ground state $X^2\Pi$ ($v'' = 1$) to the zero vibrational level of the electronically excited state $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$) provides the highest noise immunity of the LF/LIF method. The results can be used to select the optimal technique for exciting fluorescence of PO-fragments when implementing the LF/LIF method for remote detection of organophosphate traces.