

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.3

Оценка предельной чувствительности метода
лазерной фрагментации / лазерно-индуцированной
флуоресценции при обнаружении паров
нитросоединений в атмосфере

С.М. Бобровников¹, Е.В. Горлов¹, В.И. Жарков²✉*

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 7.06.2022 г.;
после доработки 18.07.2022 г.;
принята к печати 20.09.2022 г.

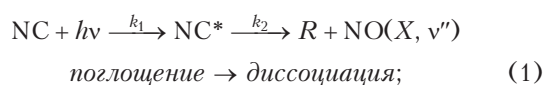
Приведены результаты численной оценки предельной чувствительности метода обнаружения паров нитросоединений в атмосфере на основе лазерной фрагментации / лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ). Расчеты выполнены с использованием разработанной кинетической модели процесса ЛФ/ЛИФ. В расчетах учтено влияние атмосферного диоксида азота как ограничителя чувствительности метода при работе в условиях реальной атмосферы. Показано, что, если концентрация диоксида азота в атмосфере не превышает значение в 10 ppb, предельно-обнаружимые концентрации паров нитробензола и *орто*-нитротолуола составляют единицы ppb. Показано также, что применяемый обычно для обнаружения нитросоединений метод моноимпульсного возбуждения (one-color) не позволяет добиться максимальной эффективности ЛФ/ЛИФ.

Ключевые слова: лазерная фрагментация, нитросоединения, нитробензол, нитротолуол, лазерно-индуцированная флуоресценция, оксид азота, NO-фрагменты; laser fragmentation, nitrocompound, nitrobenzene, nitrotoluene, laser-induced fluorescence, nitric oxide, NO-fragment.

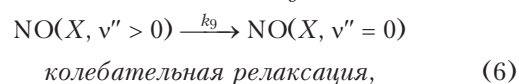
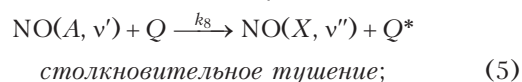
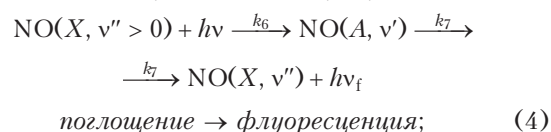
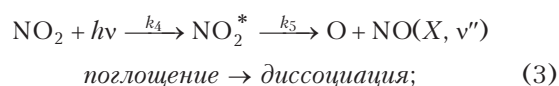
Введение

Рассматриваемый в работе метод лазерной фрагментации / лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛФ/ЛИФ) был впервые предложен в [1] для *in situ* обнаружения малых газовых составляющих атмосферы. Суть метода состоит в использовании эффекта фотодиссоциации оптически малоактивных молекул с целью образования характеристических фрагментов, имеющих высокую эффективность в процессе ЛИФ. Метод широко применяется для дистанционного обнаружения различных нитросоединений [2–21].

Схематично процесс ЛФ/ЛИФ для произвольного нитросоединения (NC — от англ. nitrocompound) может быть представлен в виде последовательности фотохимических реакций



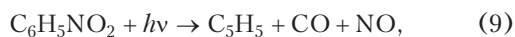
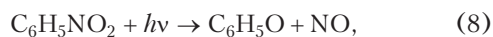
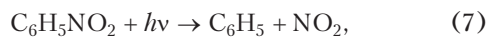
* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов (gorlov_e@mail.ru); Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru).



где k_i — константы скоростей реакций; Q — молекула-тушитель; X и A — обозначения основного и первого электронно-возбужденного состояний соответственно; ν'' и ν' — колебательные квантовые числа состояний X и A; h — постоянная Планка; ν — частота.

Электронно-возбужденные молекулы NC*, возникающие в ходе реакции (1) после поглощения кванта света с энергией $h\nu$, значительно превышающей порог диссоциации, обладают достаточной

или с избытком энергией, чтобы диссоциировать на фрагменты. При этом для возбужденной многоатомной молекулы существует несколько путей (каналов) фрагментации. Например, в случае фотодиссоциации нитробензола при возбуждении в диапазоне длин волн 220–280 нм [4] наиболее вероятными являются каналы диссоциации с образованием NO₂, NO и O:



Известно, что в возбужденном состоянии в молекуле нитробензола происходят разрыв и перераспределение связей между атомами, которые приводят к изомеризации молекулы и превращению ее в фенилнитрит с последующим разрывом связей C–ONO, O–NO, NO–O и образованием соответственно таких фрагментов, как NO₂, NO и O [4, 6]. Альтернативным каналом образования NO₂, конкурирующим с нитро-нитритной перегруппировкой в молекуле нитробензола, является радикальный отрыв группы NO₂ путем прямого разрыва связи C–N [22]. При этом механизм нитро-нитритной перегруппировки имеет значительно более низкую энергию активации, чем энергия разрыва связи C–N, что позволяет утверждать, что нитро-нитритная перегруппировка может быть одним из основных каналов разложения ароматических нитросоединений.

В работах по исследованию лазерно-стимулированной фрагментации нитротолуола и динитротолуола (ДНТ) [23, 24] показано, что все изомеры этих молекул имеют те же основные каналы фрагментации, что и нитробензол. Однако в случае *орто*-изомеров наблюдался дополнительный канал с образованием OH-фрагментов [22, 24, 25]:



Для ДНТ максимальный выход OH наблюдается, когда обе группы NO₂ находятся в *орто*-положении относительно метильной группы (2,6-ДНТ). Появление гидроксильного радикала объясняется внутримолекулярной миграцией атома водорода от метильной группы к атому кислорода нитрогруппы с последующим разрывом связи N–OH [22].

Реакция (3), в свою очередь, описывает процесс фотодиссоциации NO₂-фрагментов, образовавшихся в ходе реакции (2), и их распад на фрагменты NO(X²Π) и O(³P). Диссоциация молекулы NO₂ становится энергетически возможной для длин волн фрагментирующего излучения < 398 нм [26]. При этом вид спектра поглощения молекулы NO₂ в диапазоне длин волн < 398 нм приобретает характерную диффузность, свидетельствующую о наличии преддиссоциации.

Появившиеся в ходе реакций (1) и (3) NO-фрагменты, очевидно, могут служить маркерами

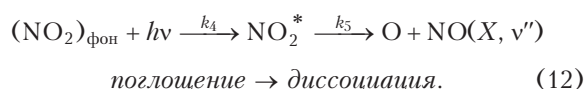
нитросоединений и лечь в основу метода обнаружения молекул нитросоединений в атмосфере. Известно несколько подходов при реализации ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения молекул нитросоединений, отличающихся способами возбуждения флуоресценции NO-фрагментов (4). Однако поскольку процесс фрагментации молекул не является селективным, часто для нее используется тот же источник излучения, что и для возбуждения флуоресценции NO-фрагментов (моноимпульсная ЛФ/ЛИФ). Выбор конкретной схемы возбуждения обосновывается главным образом необходимостью селективного возбуждения флуоресценции именно NO-фрагментов, не вовлекая при этом атмосферный (фоновый) оксид азота. В противном случае чувствительность метода в условиях реальной атмосферы будет существенно ограничена.

Разнообразие спектроскопических эффектов, связанных с нарушением термодинамического равновесия при фрагментации и значительным перераспределением населенностей колебательно-вращательных состояний NO-фрагментов, позволяет использовать несколько схем возбуждения их флуоресценции. Предполагается, что избыток энергии, возникающий после разрыва связи R–NO возбужденной молекулы, частично уходит на возбуждение колебательных состояний NO-фрагментов. Согласно [10] соотношение населенностей колебательных уровней $v'' = 0, 1, 2, 3$ основного состояния NO-фрагментов, возникающих в результате фотолиза нитробензола под действием излучения с длинами волн 226–259 нм, составляет $(v'' = 0) : (v'' = 1) : (v'' = 2) : (v'' = 3) \approx 1 : 0,3 : 0,1 : 0,02$. При фотолизе *орто*-нитротолуола, динитробензола (ДНБ) и ДНТ в диапазоне 220–250 нм $(v'' = 0) : (v'' = 1) : (v'' = 2) \approx 1 : 0,6 : 0,06$ [11, 13, 27].

Отметим, что для молекул фонового NO, находящегося в термодинамическом равновесии, населенность колебательных уровней подчиняется больцмановскому распределению и при температуре 300 К соотношение населенностей четырех нижних уровней следующее: $(v'' = 0) : (v'' = 1) : (v'' = 2) : (v'' = 3) \approx 1 : 10^{-4} : 10^{-8} : 10^{-12}$. Очевидно, что функция распределения населенности NO-фрагментов по колебательным уровням основного состояния существенно отличается от больцмановской, и это отличие может быть использовано для селективного возбуждения NO-фрагментов. Возбужденные колебательные состояния NO-фрагментов проявляются в их спектрах поглощения, где возникают дополнительные полосы, интенсивность которых на несколько порядков выше, чем для молекул NO при равновесном распределении. Концентрация молекул NO в атмосфере может достигать 100 ppb, и очевидно, что именно она определяет предел чувствительности ЛФ/ЛИФ-метода при возбуждении флуоресценции NO-фрагментов с нулевого колебательного уровня X²Π($v'' = 0$). При возбуждении флуоресценции с вышележащих колебательных уровней X²Π($v'' > 0$) с учетом соотношения населенностей колебательных состояний фонового NO $((v'' = 0) : (v'' = 1) : (v'' = 2) : (v'' = 3) = 1 : 10^{-4} : 10^{-8} : 10^{-12})$ появляется

возможность значительно повысить чувствительность метода обнаружения и обеспечить его помехоустойчивость.

С другой стороны, не следует забывать о том, что в реальной атмосфере кроме монооксида азота присутствует диоксид азота, который может иметь достаточно высокую концентрацию (1–100 ppb). Молекулы NO_2 в процессе фотофрагментации так же, как и другие нитросоединения, будут поставлять NO-фрагменты, способные участвовать в ЛИФ (4), являясь при этом источником шума, снижающего чувствительность метода ЛФ/ЛИФ:



Результаты исследований фотодиссоциации молекулы NO_2 в ультрафиолетовом диапазоне длин волн были рассмотрены в работах [28, 29]. Показано, что распределение NO-фрагментов по колебательным состояниям при фрагментации молекулы NO_2 является инверсным. При этом населенность колебательных уровней является существенной вплоть до значений $\nu'' = 8$. С точки зрения участия в ЛФ/ЛИФ атмосферный диоксид азота — полноценное нитросоединение, поставляющее NO-фрагменты, которые в методе обнаружения на базе ЛФ/ЛИФ являются индикаторами присутствия паров нитросоединения в атмосфере. Очевидно, что концентрация атмосферного диоксида азота будет во многом определять порог чувствительности метода ЛФ/ЛИФ. Именно поэтому оценка этого порога и поиск путей его снижения — это ключевые задачи при разработке метода.

С целью определения потенциальных возможностей моноимпульсного ЛФ/ЛИФ-метода обнаружения паров нитросоединений в условиях реальной атмосферы была проведена численная оценка предельной чувствительности метода с учетом фрагментации атмосферного диоксида азота (12). В качестве исследуемых нитросоединений были выбраны нитробензол и *орто*-нитротолуол. Эти молекулы представляют интерес как простейшие модели более сложных нитросоединений. Расчеты выполнялись с использованием математической модели процесса моноимпульсной ЛФ/ЛИФ.

2. Модель процесса ЛФ/ЛИФ

Рассмотренные выше особенности фотодиссоциации нитробензола и нитротолуола были учтены при построении кинетической модели процесса моноимпульсной ЛФ/ЛИФ. Для наглядного представления механизма лазерной фрагментации молекул нитросоединения с последующим лазерным возбуждением флуоресценции колебательно-возбужденных $\text{NO}(\text{X}^2\Pi, \nu'' = 2)$ -фрагментов все возможные процессы изобразим в виде последовательности переходов на обобщенной диаграмме энергетических уровней молекулы нитросоединения, ее основных фрагментов — молекул NO и NO_2 , а также молекулы фоновый диоксид азота NO_2 (рис. 1).

На диаграмме термами E_0 , E_5 и E_7 обозначены основные состояния рассматриваемых молекул, термами E_1 , E_6 и E_8 — диссоциативные состояния. Колебательные уровни молекулы NO обозначены термами E_2 ($\text{X}^2\Pi(\nu'' \neq 2)$), E_3 ($\text{X}^2\Pi(\nu'' = 2)$) и E_4 ($\text{A}^2\Sigma^+(\nu' = 0)$). ЛФ/ЛИФ представляется последо-

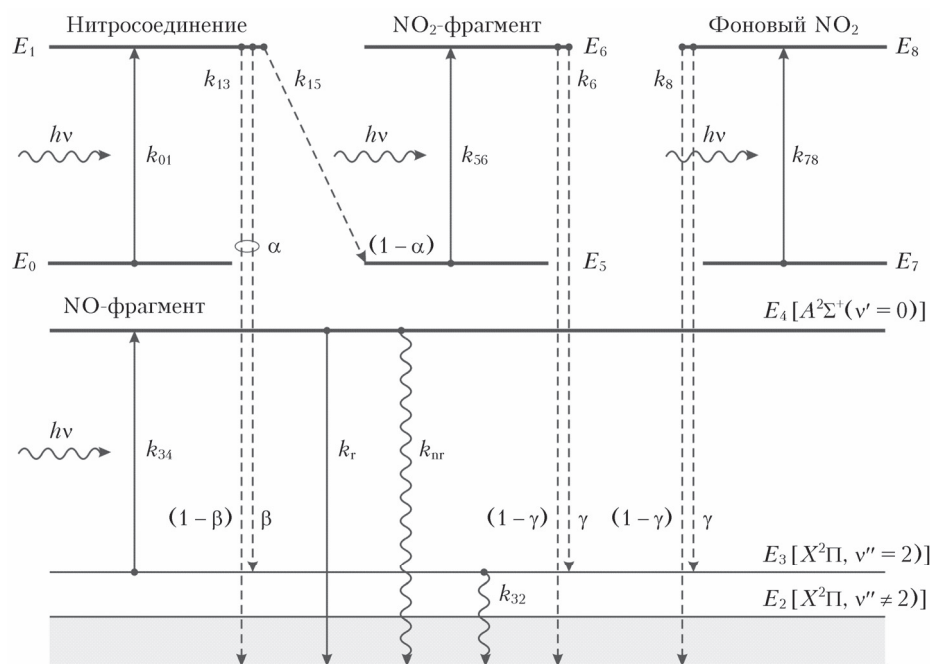
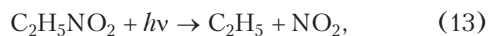


Рис. 1. Обобщенная диаграмма энергетических уровней молекул, участвующих в процессе ЛФ/ЛИФ

вательностью меж- и внутримолекулярных переходов с соответствующими константами скорости k_{ij} , где i — номер начального состояния, j — номер конечного состояния.

Учтем, что основными каналами диссоциации нитробензола и *орто*-нитротолуола под действием излучения с длиной волны 248 нм, согласно [4, 22], являются каналы с образованием NO_2 - и NO -фрагментов:



При этом образование части NO -фрагментов нитробензола (14) и нитротолуола (16) происходит со скоростью $\sim 10^7 \text{ c}^{-1}$, тогда как оставшаяся часть образуется более медленно, со скоростью $\sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ [22]. По оценке для обоих нитросоединений приближительная доля «быстрых» фрагментов (ϕ) от общего их числа составляет 0,7; «медленных» $(1 - \phi) = 0,3$.

Соотношение числа «информативных» NO - и NO_2 -фрагментов, по данным [22], составляет $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] = 0,26 \pm 0,12$ для нитробензола и $[\text{NO}]/[\text{NO}_2] = 0,3 \pm 0,12$ для *орто*-нитротолуола. Также учтем участие в процессе ЛФ/ЛИФ молекул атмосферного диоксида азота — источника «ложных» NO -фрагментов.

В соответствии с диаграммой на рис. 1 в процессе поглощения излучения молекула нитросоединения переходит из основного состояния E_0 в диссоциативное E_1 , а затем распадается на фрагменты NO и NO_2 (α — доля NO -фрагментов от общего числа образовавшихся фрагментов, $(1 - \alpha)$ — доля NO_2 -фрагментов). В свою очередь, NO_2 -фрагменты и молекулы фонового NO_2 в результате поглощения излучения совершают переходы $E_5 \rightarrow E_6$ и $E_7 \rightarrow E_8$ с последующей диссоциацией на NO -фрагменты. Квантовый выход фотодиссоциации NO_2 примем равным единице [26]. При этом возникает неравновесная населенность колебательных уровней NO -фрагментов. Обозначим относительную населенность NO -фрагментов, образовавшихся при фрагментации молекул нитросоединения и диоксида азота, по отношению к уровню E_3 константами β и γ соответственно. Тогда для относительной населенности по отношению к остальным колебательным уровням, условно объединенным в один уровень E_2 , имеем значения $(1 - \beta)$ и $(1 - \gamma)$.

Обеднение уровня E_3 происходит как за счет столкновительного тушения колебательного возбуждения атмосферными составляющими с константой скорости k_{32} (переход $E_3 \rightarrow E_2$), так и за счет перехода молекулы NO в электронно-возбужденное состояние E_4 в результате поглощения излучения. Релаксация уровня E_4 в основное состояние возмож-

на как в результате излучательного перехода с константой скорости k_r , так и за счет безызлучательного перехода с константой скорости k_{nr} , определяющего фактор тушения флуоресценции.

С учетом вышесказанного запишем систему кинетических уравнений, описывающую ЛФ/ЛИФ в рамках рассматриваемой девятиуровневой модели в следующем виде:

$$\frac{dN_0(t)}{dt} = -k_{01}N_0(t); \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_1(t)}{dt} = & k_{01}N_0(t) - \\ & - (\phi k_{13\text{fast}} + (1 - \phi)k_{13\text{slow}})N_1(t) - k_{15}N_1(t); \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2(t)}{dt} = & \alpha(1 - \beta)(\phi k_{13\text{fast}} + (1 - \phi)k_{13\text{slow}})N_1(t) + \\ & + k_{32}N_3(t) + (k_r + k_{nr})N_4(t) + \\ & + (1 - \gamma)k_6N_6(t) + (1 - \gamma)k_8N_8(t); \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_3(t)}{dt} = & \alpha\beta(\phi k_{13\text{fast}} + (1 - \phi)k_{13\text{slow}})N_1(t) - \\ & - (k_{32} + k_{34})N_3(t) + \gamma k_6N_6(t) + \gamma k_8N_8(t); \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{dN_4(t)}{dt} = k_{34}N_3(t) - (k_r + k_{nr})N_4(t); \quad (21)$$

$$\frac{dN_5(t)}{dt} = (1 - \alpha)k_{15}N_1(t) - k_{56}N_5(t); \quad (22)$$

$$\frac{dN_6(t)}{dt} = k_{56}N_5(t) - k_6N_6(t); \quad (23)$$

$$\frac{dN_7(t)}{dt} = -k_{78}N_7(t); \quad (24)$$

$$\frac{dN_8(t)}{dt} = k_{78}N_7(t) - k_8N_8(t). \quad (25)$$

Значения коэффициентов, входящих в систему уравнений, приведены в табл. 1.

Система кинетических уравнений решалась численно с помощью пакета программ MATLAB. Найденные решения позволяют проследить динамику ЛФ/ЛИФ и оценить эффективность импульсного возбуждения.

Функция $N_4(t)$ позволяет оценить общее число фотонов, спонтанно испускаемых единицей объема модельной среды в единицу телесного угла:

$$S = \int_0^{\tau_g} \frac{N_4(t)k_r}{4\pi} dt. \quad (26)$$

Здесь $\tau_g \geq \tau + 1/k_{nr}$ — время детектирования, τ — длительность лазерного импульса.

Таблица 1

Входные параметры кинетической модели процесса ЛФ/ЛИФ нитросоединений
(длина волны возбуждающего излучения 248 нм)

Параметр		Значение	
		нитробензол	орто-нитротолуол
Сечение поглощения молекулы нитросоединения	$\sigma_{\text{abs}}, 10^{-18} \text{ см}^2$	18 ^[30]	14 ^[30]
Сечение поглощения молекулы NO ₂	$\sigma_{\text{NO}_2}, 10^{-18} \text{ см}^2$	0,009 ^[30]	0,009 ^[30]
Сечение поглощения молекулы NO	$\sigma_{\text{NO}}, 10^{-18} \text{ см}^2$	0,56	0,56
Весовой коэффициент	α	0,21 ^[22]	0,23 ^[22]
Весовой коэффициент	β	0,1 ^[10]	0,1
Весовой коэффициент	γ	0,1 ^[28]	0,1 ^[28]
Весовой коэффициент	φ	0,7**	0,7**
Константа скорости поглощения	k_{01}	$\sigma_{\text{abs}} \cdot F^*$	$\sigma_{\text{abs}} \cdot F^*$
Константа скорости поглощения	$k_{56} = k_{78}$	$\sigma_{\text{NO}_2} \cdot F^*$	$\sigma_{\text{NO}_2} \cdot F^*$
Константа скорости поглощения	k_{34}	$\sigma_{\text{NO}} \cdot F^*$	$\sigma_{\text{NO}} \cdot F^*$
Константа скорости диссоциации NC + $h\nu \rightarrow R + \text{NO}$:			
«быстрый» канал	$k_{13\text{fast}}, \text{ с}^{-1}$	$2,7 \cdot 10^7$ ^[22]	$4,5 \cdot 10^6$ ^[22]
«медленный» канал	$k_{13\text{slow}}, \text{ с}^{-1}$	$6,0 \cdot 10^3$ ^[22]	$3,2 \cdot 10^4$ ^[22]
Константа скорости диссоциации NC + $h\nu \rightarrow R + \text{NO}_2$	$k_{15}, \text{ с}^{-1}$	$3,0 \cdot 10^8$ ^[22]	$2,3 \cdot 10^7$ ^[22]
Константа скорости колебательной релаксации NO ($X^2\Pi(v' = 2)$) $\rightarrow$ NO ($X^2\Pi(v' = 0, 1)$)	$k_{32}, \text{ с}^{-1}$	$3,8 \cdot 10^5$ ^[31]	
Константа скорости диссоциации NO ₂ + $h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k_6 = k_8, \text{ с}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{10}$ ^[32]	
Вероятность излучательного перехода NO ($A^2\Sigma^+$) $\rightarrow$ NO ($X^2\Pi$) + $h\nu$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$4,9 \cdot 10^6$ ^[33]	
Вероятность безызлучательного перехода NO ($A^2\Sigma^+$) $\rightarrow$ NO ($X^2\Pi$)	$k_{\text{nr}}, \text{ с}^{-1}$	$8,1 \cdot 10^8$ ^[34]	

* $F = I/(h\nu)$ – плотность потока фотонов; I – интенсивность лазерного излучения с частотой ν .

** Определено по данным [22].

3. Результаты и обсуждение

Сигналы флуоресценции информативных NO-фрагментов нитросоединений S_{NC} и флуоресценции NO-фрагментов фонового диоксида азота S_{NO_2} рассчитывались по (26). На рис. 2 и 3 представлены семейства линий, соответствующих отношению $S_{\text{NC}}/S_{\text{NO}_2} = 1$ и определяющих предельно-обнаружимую концентрацию паров нитросоединения $[\text{NC}]_{\text{th}}$ в зависимости от концентрации фонового диоксида азота при заданных значениях плотности энергии излучения w . Расчеты выполнены при $\tau = 20$ нс.

Выражение для оценки предельно-обнаружимой концентрации $[\text{NC}]_{\text{th}}$ при заданных концентрациях $[\text{NO}_2]$ и w имеет следующий вид:

$$[\text{NC}]_{\text{th}} = [\text{NO}_2] \cdot (A + B_1 w + B_2 w^2) + C, \quad (27)$$

где единицы измерения $[\text{NC}]_{\text{th}}$ и $[\text{NO}_2]$ – ppb; w – мДж/см²; значения параметров A , B_1 , B_2 и C приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 2 и 3, в диапазоне концентраций $[\text{NO}_2]$ до 10 ppb предельно-обнаружимые концентрации паров нитробензола и орто-нитротолуола $[\text{NC}]_{\text{th}}$ находятся на уровне 1 ppb, при этом в случае нитротолуола значение $[\text{NC}]_{\text{th}}$ примерно в три раза больше, чем для нитробензола, при тех же условиях. Проведенное исследование динамики фотодиссоциации показало, что эта разница обусловлена разной скоростью протекания

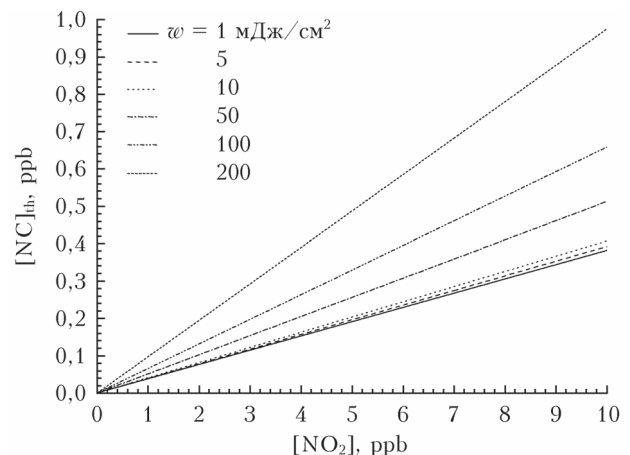


Рис. 2. Зависимость предельно-обнаружимой концентрации паров нитробензола $[\text{NC}]_{\text{th}}$ от концентрации атмосферного диоксида азота $[\text{NO}_2]$ при заданных значениях плотности энергии излучения

реакции (1) для выбранных нитросоединений. В результате общее число колебательно-возбужденных NO($X^2\Pi, v' = 2$)-фрагментов $N_3(t)$, образованных за время действия лазерного импульса, тоже будет разным (рис. 4).

Для количественной оценки воспользуемся отношением общего числа NO-фрагментов, образовавшихся в процессе импульсного фотолиза нитробензола (NB) и нитротолуола (NT) (см. заштрихованные области на рис. 4)

$$\eta = \frac{\int_0^{\tau} N_3^{\text{NB}}(t) dt}{\int_0^{\tau} N_3^{\text{NT}}(t) dt}, \quad (28)$$

которое при $\tau = 20$ нс равно 2,96 и хорошо согласуется с отношением $[\text{NB}]_{\text{th}} / [\text{NT}]_{\text{th}} = 3,09$ (см. рис. 2 и 3) при $w = 10$ мДж/см².

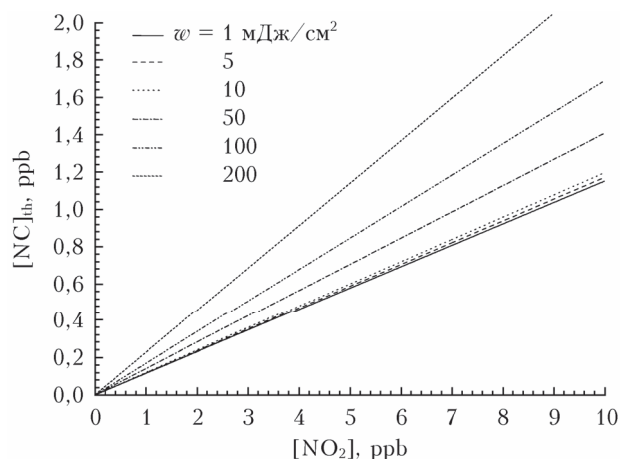


Рис. 3. Зависимость предельно-обнаружимой концентрации паров *орто*-нитротолуола $[\text{NC}]_{\text{th}}$ от концентрации атмосферного диоксида азота $[\text{NO}_2]$ при заданных значениях плотности энергии излучения

Таблица 2

Константы, входящие в (27) для оценки предельно-обнаружимой концентрации паров нитробензола и *орто*-нитротолуола

Коэффициент	Значение	
	Нитробензол	<i>орто</i> -нитротолуол
A	0,03536	0,11274
B_1 , см ² /мДж	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
B_2 , см ⁴ /мДж ²	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
C	0,001	0,001

Как видно из рис. 4, при импульсном фотолизе молекул нитросоединений образование фрагментов продолжается и после снятия оптического возбуждения. При этом максимальная концентрация NO-фрагментов достигается за время t_{max} в несколько раз превосходящее длительность фрагментирующего импульса 20 нс. Объясняется это тем, что многоатомные молекулы обычно прямо не диссоциируют при поглощении света в области спектральных максимумов. Большое число близкорасположенных электронных состояний, множество колебательных мод — все это приводит к увеличению вероятности безызлучательных переходов: внутренней и интеркомбинационной конверсии. При этом время, необходимое для концентрации энергии на разрывающейся связи (связях), может быть на несколько порядков больше, чем, например, необходимый для диссоциации двух- или трехатомной молекулы промежутков 10^{-13} с [22, 32].

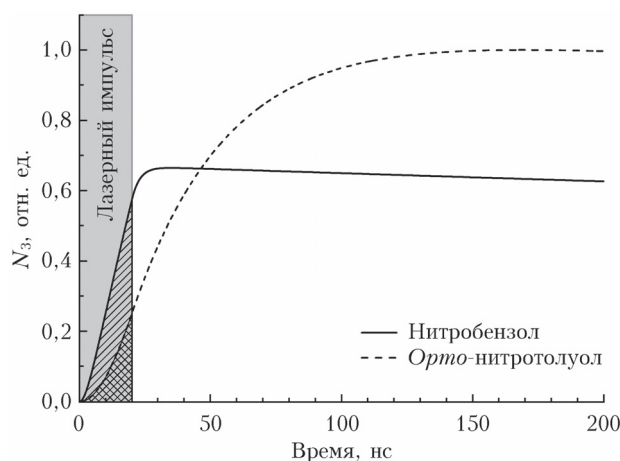


Рис. 4. Зависимость от времени нормированной населенности NO-фрагментов в состоянии $X^2\Pi$ ($v'' = 2$), возникающих в результате лазерной импульсной фрагментации молекул нитробензола и *орто*-нитротолуола прямым лазерным импульсом длительностью 20 нс; $w = 10$ мДж/см²; $\lambda = 248$ нм

Таким образом, моноимпульсный способ реализации ЛФ/ЛИФ-метода, при котором фрагментация молекул нитросоединений и возбуждение их NO-фрагментов происходит за один лазерный импульс длительностью $\tau < t_{\text{max}}$, не позволяет добиться максимальной эффективности процесса ЛФ/ЛИФ, хотя и обладает привлекательностью благодаря относительной простоте реализации.

Заключение

Результаты, полученные в ходе работы, свидетельствуют о значительном влиянии фонового диоксида азота как ограничителя чувствительности метода ЛФ/ЛИФ при обнаружении паров нитросоединений в условиях реальной атмосферы. На примере нитробензола и *орто*-нитротолуола показано, что если концентрация диоксида азота в атмосфере не превышает значение 10 ppb, то предельно-обнаружимые концентрации паров нитробензола и *орто*-нитротолуола составляют единицы ppb.

Как показывают результаты расчетов, вследствие инерционности механизма распада молекул нитросоединений на фрагменты образование последних при импульсном воздействии продолжается и после снятия оптического возбуждения. При этом максимальная концентрация NO-фрагментов достигается за время, в несколько раз превосходящее стандартную длительность фрагментирующего импульса 10–20 нс. На основании этого можно сделать вывод о том, что моноимпульсный способ не позволяет добиться максимальной эффективности процесса ЛФ/ЛИФ. Вероятно, двухимпульсный способ возбуждения с разнесением во времени моментов воздействия на молекулы нитросоединений и их NO-фрагменты позволит повысить эффективность метода ЛФ/ЛИФ. В ходе дальнейших исследований планируется проверить это предположение экспериментально.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

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. *Rodgers M.O., Davis D.D.* A UV-photofragmentation/laser-induced fluorescence sensor for the atmospheric detection of HONO // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 23, N 9. P. 1106–1112.
3. *Sandholm S.T., Bradshaw J.D., Dorris K.S., Rodgers M.O., Davis D.D.* An airborne compatible photofragmentation two-photon laser-induced fluorescence instrument for measuring background tropospheric levels of NO, NO_x, and NO₂ // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95, N D7. P. 10,155–10,161.
4. *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.
5. *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.
6. *Galloway D.B., Glenwinkel-Meyer T., Bartz J.A., Huey L.G., Crim F.F.* The kinetic and internal energy of NO from the photodissociation of nitrobenzene // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100, N 3. P. 1946–1952.
7. *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.
8. *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.
9. *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.
10. *Daugey N., Shu J., Bar I., Rosenwaks S.* Nitrobenzene detection by one-color laser photolysis/laser induced fluorescence of NO ($\nu = 0-3$) // *Appl. Spectrosc.* 1999. V. 53, N 1. P. 57–64.
11. *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.
12. *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.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Zaykowski J.J., Edwards B., Rothschild M.* Experimental demonstration of remote optical detection of trace explosives // *Proc. SPIE.* 2008. V. 6954. P. 695407–8.
17. *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.
18. *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.
19. *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.
20. *Бобровников С.М., Горлов Е.В.* Лидарный метод обнаружения паров взрывчатых веществ в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 12. С. 1055–1061; *Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V.* Lidar method for remote detection of vapors of explosives in the atmosphere // *Atmos. Ocean Opt.* 2011. V. 24, N 3. P. 235–241.
21. *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.
22. *Lin M.-F., Lee Y.T., Ni C.-K., Xu S., Lin M.C.* Photodissociation dynamics of nitrobenzene and *o*-nitrotoluene // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126, N 6. P. 064310-1–064310-11.
23. *Kosmidis C., Marshall A., Clark A., Deas R.M., Ledingham K.W.D., Singhal R.P.* Multiphoton ionization and dissociation of nitrotoluene isomers by UV laser light // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1994. V. 8, N 8. P. 607–614.
24. *Weickhardt C., Tonnieks K.* Short pulse laser mass spectrometry of nitrotoluenes: Ionization and fragmentation behavior // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2002. V. 16, N 5. P. 442–446.
25. *SenGupta S., Upadhyaya H.P., Kumar A., Dhanya S., Naik P.D., Bajaj P.* Photodissociation dynamics of nitrotoluene at 193 and 248 nm: Direct observation of OH formation // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 452, N 4–6. P. 239–244.
26. *Okabe H.* Photochemistry of small molecules. New York: John Wiley and Sons, 1978. 413 p.
27. *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.
28. *Morrell C., Breheny C., Haverd V., Cawley A., Hancock G.* The 248 nm photolysis of NO₂/N₂O₄: Time-resolved Fourier transform infrared emission from NO and NO₂, and quenching of NO ($\nu = 5-8$) // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117, N 24. P. 11121–11130.
29. *McFarlane J., Polanyi J.C., Shapter J.G.* Photodissociation dynamics of NO₂ at 248 nm // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1991. V. 58, N 2. P. 139–172.
30. *Keller-Rudek H., Moortgat G.K., Sander R., Sörensen R.* The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous

molecules of atmospheric interest // *Earth Syst. Sci. Data*. 2013. V. 5, N 2. P. 365–373.

31. *Hancock G., Morrison M., Saunders M.* Vibrational relaxation of NO ($v = 1-16$) in collisions with O₂ studied by time resolved Fourier transform infrared emission // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 425, N 4–6. P. 216–220.
32. *Hallin K.-E.J., Merer A.J.* The 2491 Å band system of NO₂. Rotational structure and evidence for predissocia-

tion in the zero-point level // *Can. J. Phys.* 1976. V. 54, N 11. P. 1157–1171.

33. *Luque J., Crosley D.R.* Radiative and predissociative rates for NO $A^2\Sigma^+ v' = 0-5$ and $D^2\Sigma^+ v' = 0-3$ // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 21. P. 9411–9416.
34. *Nee J.B., Juan C.Y., Hsu J.Y., Yang J.C., Chen W.J.* The electronic quenching rates of NO ($A^2\Sigma^+, v' = 0-2$) // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 300, N 1. P. 85–92.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov. Estimation of the limiting sensitivity of the laser fragmentation/laser-induced fluorescence method for the detection of nitrocompound vapors in the atmosphere.

The limiting sensitivity of a method for detecting vapors of nitrocompounds in the atmosphere based on laser fragmentation/laser-induced fluorescence is estimated in calculations with the developed kinetic model of the LF/LIF process. The calculations take into account the influence of atmospheric nitrogen dioxide as a limiter of the sensitivity of the method when operating in a real atmosphere. It is shown that if the concentration of nitrogen dioxide in the atmosphere does not exceed 10 ppb, the maximum detectable concentrations of nitrobenzene and *o*-nitrotoluene vapors are ppb-level. It was also shown that the one-color excitation method usually used for the detection of nitrocompounds does not allow attaining the maximum efficiency of the LF/LIF process.