

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.3

Экспериментальное исследование динамики процесса лазерной фрагментации паров нитробензола и *пара*-нитротолуола

С.М. Бобровников^{1,2}, Е.В. Горлов¹, В.И. Жарков²,
Ю.Н. Панченко¹, А.В. Пучикин^{1*}

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 6.10.2022 г.;
принята к печати 6.10.2022 г.

Приведены результаты экспериментального исследования динамических характеристик процесса лазерной фрагментации/лазерно-индуцированной флуоресценции в парах нитробензола и *пара*-нитротолуола при синхронизированном двухимпульсном лазерном воздействии. Показано, что при задержке между импульсами фрагментации (248,4 нм) нитросоединений и возбуждения (247,87 нм) их NO-фрагментов в области 20–40 нс можно в несколько раз повысить эффективность процесса.

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

Введение

В работе [1] было показано, что расчетное время фотофрагментации молекул нитросоединений может значительно превосходить стандартную длительность лазерного импульса 10–20 нс. Подтверждение этому было дано в экспериментальном исследовании динамики диссоциации молекул нитробензола при воздействии на них излучением с длиной волны 266 нм [2]. Вследствие инерционности механизма диссоциации нитросоединений образование NO-фрагментов (молекул оксида азота) продолжается и после окончания импульсного лазерного возбуждения. При этом максимальная концентрация NO-фрагментов достигается за время t_{\max} , в несколько раз превосходящее длительность фрагментирующего импульса.

Очевидно, что метод лазерной фрагментации (ЛФ)/лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ), когда фрагментация молекул нитросоединений и возбуждение их NO-фрагментов происходят за один лазерный импульс длительностью $\tau < t_{\max}$, не позволяет добиться максимальной эффективности процесса ЛФ/ЛИФ, хотя и обладает некоторой

привлекательностью благодаря относительной простоте реализации [3–18]. Однако с точки зрения повышения общей эффективности процесса ЛФ/ЛИФ и достижения максимальной чувствительности метода представляет интерес исследование возможностей двухимпульсного способа возбуждения ЛФ/ЛИФ. Первый импульс – импульс фрагментации – запускает в исходной молекуле нитросоединения диссоциацию; второй импульс приходит спустя время Δt и возбуждает флуоресценцию NO-фрагментов (рис. 1). Последовательно изменяя временной интервал между импульсами, можно проследить динамику процесса фрагментации и определить оптимальное время задержки зондирующего импульса, при котором интенсивность флуоресценции NO-фрагментов будет максимальной.

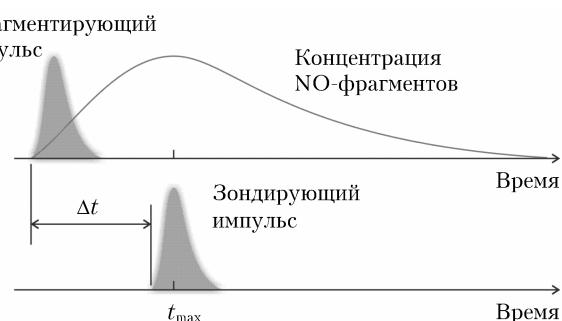


Рис. 1. Двухимпульсная ЛФ/ЛИФ

* Сергей Михайлович Бобровников (bsm@iao.ru); Евгений Владимирович Горлов (gorlov_e@mail.ru); Виктор Иванович Жарков (zharkov@iao.ru); Юрий Николаевич Панченко (yu.n.panchenko@mail.ru); Алексей Владимирович Пучикин (apuchikin@mail.ru).

Перспективность рассматриваемого подхода, позволяющего повысить эффективность и селективность метода ЛФ/ЛИФ при раздельном двухимпульсном воздействии, была продемонстрирована нами в работе [2]. На примере нитробензола было экспериментально показано, что при двухимпульсном лазерном воздействии на молекулы нитросоединения и их фрагменты при оптимальной задержке между импульсами можно в несколько раз повысить эффективность метода. В ходе экспериментов для фрагментации молекул паров нитробензола и нитротолуола использовалось излучение четвертой гармоники Nd:YAG-лазера (266,03 нм), а для возбуждения флуоресценции NO-фрагментов – излучение перестраиваемого KrF-лазера с длиной волны 247,87 нм, соответствующей частоте электронно-колебательного перехода $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 2)$ молекулы NO.

В настоящей работе мы рассматриваем результаты новых экспериментов по оценке возможного выигрыша в эффективности ЛФ/ЛИФ-метода при двухимпульсном воздействии с использованием двух эксимерных KrF-лазеров.

Для исследования были выбраны нитробензол и *пара*-нитротолуол, так как эти молекулы – простейшие модели более сложных нитросоединений. Кроме того, благодаря высокой летучести у этих веществ достаточно высокое давление насыщенных паров при комнатной температуре, что позволяет упростить аппаратуру, сократить время измерения и повысить достоверность экспериментальных данных.

Эксперимент

Блок-схема установки для экспериментальных исследований представлена на рис. 2.

Для фрагментации молекул нитросоединений использовался KrF-лазер с широкой линией генерации (1 нм) в центре контура усиления (248,4 нм). Для возбуждения флуоресценции NO-фрагментов использовался перестраиваемый KrF-лазер с узкой линией генерации (247,87 нм) в области расположения кванта ветви P_{12} полосы поглощения $A^2\Sigma^+(v' = 0) - X^2\Pi(v'' = 2)$ молекулы NO [19] (таблица).

С помощью поворотных зеркал 31–34 выходные пучки фрагментирующего и зондирующего лазеров совмещаются и направляются в газовую кювету со смесью насыщенных паров нитросоединения и воздуха. Для необходимой плотности энергии лазерного излучения внутри газовой кюветы использовались двухлинзовые системы L1, L2 и L3, L4. Лазеры синхронно запускались с помощью генератора импульсов, управляемого от компьютера.

Под действием излучения лазеров в объеме кюветы возникал оптический отклик, который частично собирался приемной оптической системой двойного дифракционного спектрометра на вогнутых голограммических решетках. Спектрометр осуществлял спектральное выделение $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции NO-фрагментов нитросоединений в диапазоне длин волн 222–227 нм с пропусканием ~ 25%

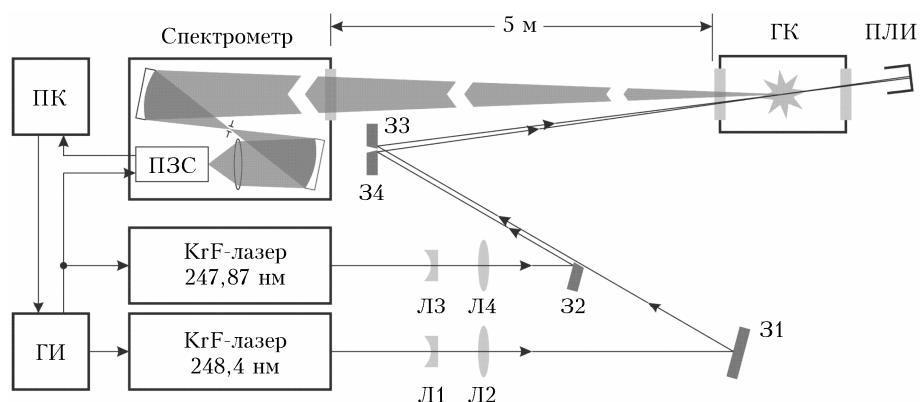


Рис. 2. Блок-схема установки для исследований динамики накопления NO-фрагментов молекул нитросоединений: 31–34 – направляющие зеркала; L1–L4 – линзовые системы; ГК – газовая кювета; ПЛИ – поглотитель лазерного излучения; ГИ – генератор импульсов; ПК – персональный компьютер; ПЗС – видеокамера с усилителем яркости

Характеристики лазеров

Параметр	KrF-лазер	
	фрагментирующий	зондирующий
Длина волны излучения, нм	248,4	247,867
Диапазон перестройки, нм	–	247,50–249,50
Максимальная энергия в импульсе, мДж	150	10
Ширина линии излучения, нм	1000	5
Частота повторения импульсов, Гц	1–100	1–100
Длительность импульса излучения ($\tau_{0,5}$), нс	30	30
Расходимость пучка, мрад	3	1
Размер пучка на выходе лазера, мм	18 × 9	18 × 9

и уровнем подавления линии несмешенного рассеяния 10^{-12} . Для регистрации выделенного участка спектра использовалась стробируемая ПЗС-камера с усилителем яркости (Andor iStar DH-712).

Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлен спектр оптического отклика при одновременном двухчастотном импульсном воздействии на пары нитробензола и *пара*-нитротолуола в воздухе лазерными импульсами с длинами волн 248,4 и 247,87 нм. Также показано распределение интенсивности в полосе флуоресценции (переход $A^2\Sigma^+(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0)$) NO-фрагментов в области 226 нм на выходе спектрометра в плоскости расположения фотокатода ПЗС-камеры. По оси абсцисс отложен порядковый номер пикселя ПЗС-матрицы в направлении, совпадающем с направлением дисперсии спектрометра. Регистрация оптического отклика велась в режиме счета фотонов при накоплении сигнала по 50 лазерным импульсам. Плотность энергии фрагментирующего и зондирующего излучения в объеме кюветы поддерживалась на уровне 170 и 50 мДж/см² соответственно. Частота следования импульсов 5 Гц. Заметная разница в форме огибающей спектров флуоресценции NO-фрагментов при возбуждении ЛФ/ЛИФ в парах нитробензола и нитротолуола, по-видимому, отражает отличия в термодинамике образования фрагментов.

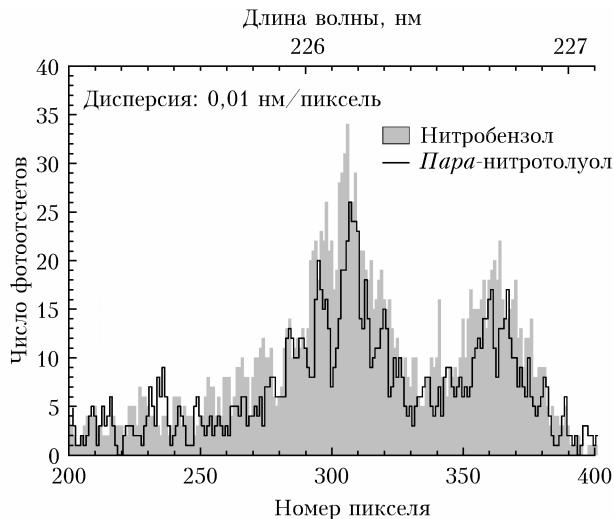


Рис. 3. Распределение интенсивности $\gamma(0, 0)$ -полосы флуоресценции NO-фрагментов паров нитробензола и *пара*-нитротолуола в воздухе при синхронизированном двухимпульсном воздействии без задержки между импульсами

Далее в экспериментах по исследованию динамических характеристик процесса ЛФ/ЛИФ при синхронизированном двухимпульсном воздействии для увеличения интенсивности оптических откликов (S^{**}) сигнал интегрировался по всей полосе флуоресценции в интервале длин волн 225,1–227,1 нм (рис. 3). Задержка между фрагментирующим и зондирующими импульсами (Δt) последовательно изменялась от 0 до 1 мкс с переменным шагом. Для каждого значения задержки накапливался сигнал по 50 лазерным импульсам. Полученные данные для нитробензола и *пара*-нитротолуола представлены на рис. 4.

На рис. 4 изображена зависимость интенсивности флуоресценции NO-фрагментов от задержки Δt между фрагментирующим и зондирующими импульсами. Для каждого значения задержки накапливается сигнал по 50 лазерным импульсам. Полученные данные для нитробензола и *пара*-нитротолуола представлены на рис. 4.

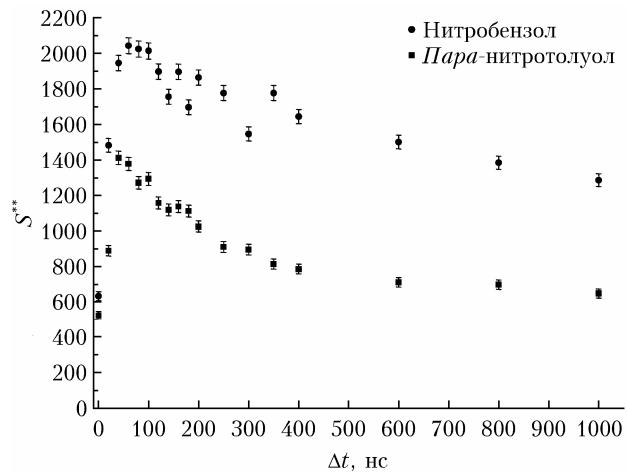


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции NO-фрагментов паров нитробензола и *пара*-нитротолуола при двухимпульсном воздействии от задержки между фрагментирующим и зондирующими импульсами

Для оценки возможного выигрыша в эффективности метода ЛФ/ЛИФ при синхронизированном двухимпульсном воздействии по сравнению с моноимпульсным методом выполнено сравнение интенсивностей соответствующих оптических откликов S^{**} и S^* . На рис. 5 представлены зависимости отношения S^{**}/S^* от задержки Δt между импульсами воздействия для нитробензола и *пара*-нитротолуола при двухимпульсном воздействии. Видно, что при задержке $\Delta t \approx t_{\max}$ величина S^{**} больше величины S^* примерно в семь раз.

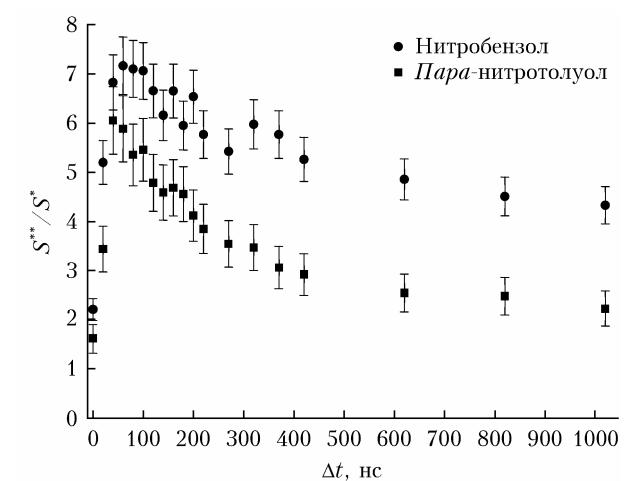


Рис. 5. Зависимость отношения S^{**}/S^* от задержки между фрагментирующим и зондирующими импульсами для нитробензола и *пара*-нитротолуола

Сравнение описанных выше результатов с данными работы [2] для нитробензола при фрагментации четвертой гармоникой Nd:YAG-лазера показывает,

что с увеличением энергии фотона фрагментирующего излучения среднее время образования фрагментов уменьшается и оптимальное двухимпульсное воздействие наступает в области задержек 20–40 нс. При этом отношение измеренных оптимальных задержек для разных длин волн в пределах ошибок измерений равно обратному отношению расчетных скоростей диссоциации для соответствующих длин волн фрагментирующего излучения [1].

Следует также учесть, что использование в качестве источника фрагментирующего излучения KrF-лазера с естественной линией генерации шириной порядка 1 нм приводит к тому, что $\gamma(0, 2)$ -полоса спектра поглощения молекулы оксида азота (переход $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 2)$) и коротковолновое крыло спектра излучения фрагментирующего лазера частично перекрываются (рис. 6).

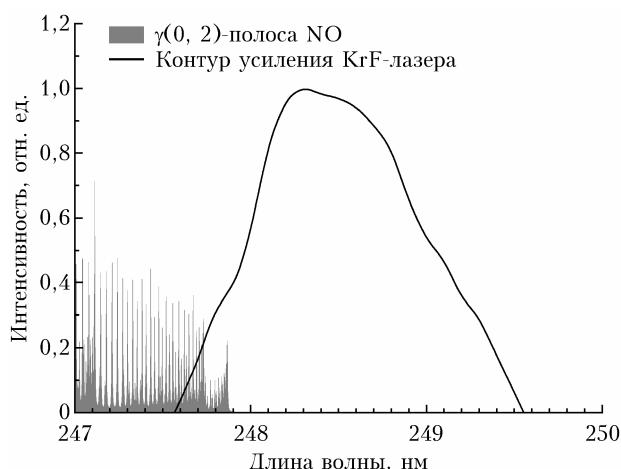


Рис. 6. Перекрытие $\gamma(0, 2)$ -полосы спектра поглощения молекулы NO и спектра излучения фрагментирующего лазера. Моделирование спектра поглощения NO выполнено для случая равновесного распределения по вращательным состояниям молекулы при температуре 3500 К

В результате во время действия фрагментирующего импульса часть появившихся NO ($X^2\Pi(v'' = 2)$)-фрагментов переходит в возбужденное состояние $A^2\Sigma^+(v' = 0)$ с последующей релаксацией с характеристическим временем ~ 1 нс. Это приводит к преждевременной дезактивации фрагментов к моменту времени Δt прихода зондирующего импульса и проявляется в уменьшении постоянной времени экспоненциального спада зависимостей на рис. 4 и 5 по сравнению с данными из [2].

Заключение

Результаты, полученные в ходе работы, подтверждают возможность повышения эффективности ЛФ/ЛИФ-метода за счет двухимпульсного лазерного воздействия. На примере нитробензола и *пара*-нитротолуола экспериментально показано, что оптимальная временная задержка между импульсами фрагментации (248,4 нм) и возбуждения (247,87 нм) NO-фрагментов позволяет в несколько раз повысить

чувствительность метода. Можно предположить, что для более сложных молекул нитросоединений выигрыш в эффективности метода будет еще больше. Это связано с тем, что за счет большего числа нитрогрупп в составе молекул ди- и тринитробензола, ди- и тринитротолуола благодаря большему числу возможных путей разрушения молекулы для образования фрагментов потребуется больше времени. Это подтверждается меньшей скоростью диссоциации, характерной для сложных молекул.

Практическую значимость имеет исследование возможности повышения эффективности ЛФ/ЛИФ-метода при двухимпульсном воздействии на взрывчатые нитросоединения (тринитротолуол, циклотриметилентринитрамин, пентаэритриттетранитрат и циклотетраметилентранитрамин) в конденсированном состоянии.

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

Список литературы

- 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. 064310-1–11.
- Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Конурбаев О.Р., Панченко Ю.Н., Пучкин А.В., Тивилева М.И. Экспериментальное исследование динамики процесса лазерной фрагментации паров нитробензола // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63, № 2. С. 123–128.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Arusi-Parpar T., Heflinger D., Lavi R. Photodissociation followed by laser-induced fluorescence at atmos-

- pheric pressure and 24°C: A unique scheme for remote detection of explosives // J. Appl. Opt. 2001. V. 40, N 36. P. 6677–6681.
12. 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.
 13. 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. DOI: 10.1117/12.782371.
 14. 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.
 15. Wynn C.M., Palmacci S., Kunz R.R., Rothschild M. Noncontact detection of homemade explosive constitu-
 - ents via photodissociation followed by laser-induced fluorescence // Opt. Express. 2010. V. 18, N 6. P. 5399–5406.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Bobrovnikov S.M., Vorozhtsov A.B., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Maksimov E.M., Panchenko Y.N., Sakovitch G.V. Lidar detection of explosive vapors in the atmosphere // Russ. Phys. J. 2016. V. 58, N 9. P. 1217–1225.
 19. 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.

S.M. Bobrovnikov, E.V. Gorlov, V.I. Zharkov, Yu.N. Panchenko, A.V. Puchikin. Experimental study of the dynamics of the process of laser fragmentation of nitrotoluene and nitrobenzene vapors.

The paper presents the results of the experimental study of the dynamic characteristics of the laser fragmentation/laser-induced fluorescence (LF/LIF) process in nitrobenzene and *para*-nitrotoluene vapors under synchronized two-pulse laser irradiation. It is shown that if the values of the time delay between the pulses of fragmentation (248.4 nm) and excitation (247.87 nm) of NO-fragments are in the range 20–40 ns, the efficiency of the LF/LIF method can be increased by several times.