

Ю.П. Заспа, С.В. Киреев, Е.Д. Проценко

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ NO₂, ВОЗБУЖДАЕМУЮ He—Ne-ЛАЗЕРОМ

Столкновительное тушение атмосферным воздухом флуоресценции NO₂, возбужденной He—Ne-лазером (633 нм), исследовано в диапазоне давлений воздуха 0,1÷750 мм рт. ст. Установлено, что при давлениях воздуха больше или порядка 100 мм рт. ст. эффективность тушения возрастает за счет тройных столкновений возбужденных молекул NO₂ с молекулами воздуха. Определены константы тушения флуоресценции NO₂ в парных и тройных столкновениях для атмосферного воздуха, молекулярного кислорода и неона. Измерена зависимость коэффициента резонансного поглощения NO₂ (на частоте лазера) от давления воздуха.

1. Диоксид азота — один из немногих молекулярных компонентов атмосферного воздуха, резонансно поглощающих излучение видимого диапазона спектра. Возбуждаемая светом флуоресценция NO₂ содержит обширную информацию о внутренних свойствах молекул NO₂ и, кроме того, позволяет детектировать примеси диоксида азота в атмосфере.

Ранее исследовались столкновительное тушение флуоресценции NO₂ буферными газами (N₂, O₂, CO₂, Ar, H₂O и др.) [1–4], само тушение флуоресценции [1–9], а также характер механизмов переноса энергии от возбужденных уровней ²B₂ и ²B₁-состояний NO₂ [1–4, 6–9].

Ввиду сложности спектра поглощения NO₂, как правило, применялось лазерное возбуждение флуоресценции (аргоновый и криптоновый лазеры [5], рубиновый лазер [2], лазеры на красителях [4, 8, 9], неодимовый лазер с удвоением частоты [3]). Исследования проводились при низких давлениях газов — до 1 мм рт. ст. Область более высоких давлений представляет интерес, в частности, при детектировании примесей NO₂ в атмосферном воздухе и других газах. В [10] получен коэффициент ослабления атмосферой флуоресценции NO₂, возбуждаемой аргоновым лазером (488 нм). В [11] определены оптимальные условия детектирования примесей диоксида азота в атмосферном воздухе, азоте, аргоне, гелии при возбуждении флуоресценции NO₂ неодимовым лазером (532 нм). Характер влияния буферных газов на флуоресценцию NO₂ в условиях повышенных давлений требует дальнейшего рассмотрения.

В настоящей статье исследовалось столкновительное тушение флуоресценции NO₂ атмосферным воздухом в диапазоне давлений воздуха 0,1÷750 мм рт. ст., а также влияние столкновительного уширения линии поглощения NO₂ на регистрируемый сигнал флуоресценции. Преимуществом используемого источника возбуждения флуоресценции является высокая монохроматичность излучения (ширина линии генерации гелий-неонового лазера менее 0,04 см⁻¹), что позволяет возбуждать отдельный колебательно-вращательный уровень \tilde{A}^2B_2 -состояния NO₂ [12].

2. Флуоресценция диоксида азота возбуждалась серийным многомодовым ($c/2l = 150$ МГц) лазером типа ЛГН-III мощностью 25 мВт. Излучение лазера модулировалось низкочастотным (~ 230 Гц) механическим прерывателем луча и поступало в аналитическую камеру, содержащую исследуемую смесь NO₂ и воздуха (или других буферных газов). Флуоресцентная камера длиной 41 см и диаметром 3,5 см, изготовленная из нержавеющей стали, соединялась с вакуумным постом, позволявшим составлять требуемую смесь газов и контролировать давление смеси. Давление газов измерялось диодным механотроном и образцовым вакуумметром. Диоксид азота, полученный в реакции окисления NO, перед напуском в систему подвергался дополнительной очистке посредством вымораживания кристаллов N₂O₄ при одновременной откачке газообразных примесей. Забор атмосферного воздуха во флуоресцентную камеру производился непосредственно из лабораторного помещения. Температура воздуха составляла (24±1)°С, относительная влажность ~ 70%.

Флуоресценция NO₂ детектировалась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-51), сигнал с которого усиливался узкополосным усилителем и поступал на цифровой вольтметр и осциллограф. Для селекции флуоресценции на фоне рассеянного лазерного излучения использовался стеклянный абсорбционный светофильтр типа КС-17. С учетом спектральной характеристики фотокаатода ФЭУ область спектра, в которой детектировалась флуоресценция NO₂, составляла 670÷820 нм. Рассеянный лазерный свет дополнительно ограничивался диафрагмами различных размеров, установленными внутри и вне флуоресцентной камеры. Для подавления нерезонансного излучения газоразрядной трубки лазера в спектральной области регистрации флуоресценции использовался специальный интерференционный светофильтр, установленный между лазером и аналитической камерой. Так как стоксовы компоненты комбинационного рассеяния лазерного излучения молекулами N₂ и O₂, сдвинутые соответственно на 2331 см⁻¹ и 1556 см⁻¹ от лазерной частоты, попадали в спектральную область регистрации флуоресценции NO₂, то сигнал флуоресценции диоксида азота в присутствии атмосфер-

ного воздуха определялся как разность суммарного и фонового (без NO₂) сигналов. Величина фонового сигнала при атмосферном давлении воздуха примерно равнялась значению сигнала флуоресценции диоксида азота в атмосфере при парциальном давлении NO₂, приблизительно равном 3 мм рт. ст. Мощность лазерного излучения регистрировалась как до попадания во флуоресцентную камеру, так и по выходе из нее посредством двух фотодиодов, подключенных к цифровым микроамперметрам. В присутствии атмосферного воздуха учитывалось фоновое ослабление прошедшей мощности за счет рассеяния на молекулах и микрочастицах воздуха.

3. Для пояснения полученных ниже экспериментальных результатов рассмотрим кратко схематическую модель влияния буферных газов на флуоресценцию NO₂.

Характер процессов девозбуждения колебательно вращательных уровней \tilde{A}^2B_2 -состояния NO₂ определяется возмущениями этих уровней высоколежащими уровнями энергии основного \tilde{X}^2A_1 -состояния NO₂ [1–9, 13, 14]. Девозбуждение происходит за счет конверсии в уровни основного состояния, флуоресценции, а также в результате колебательно-вращательного каскадного переноса энергии, в котором участвует множество энергетических уровней обоих состояний. Вследствие этого в регистрируемый сигнал флуоресценции дает вклад не только энергетический уровень, непосредственно заселяемый лазером, но и более низколежащие уровни, заселяемые в процессе каскадного переноса энергии (рис. 1).

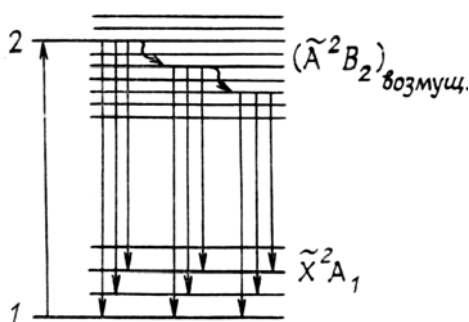


Рис. 1. Схема оптической накачки и последующей релаксации в системе $\tilde{A}^2B_2 - \tilde{X}^2A_1$ NO₂: 1 – энергетический уровень \tilde{X}^2A_1 -состояния, ответственный за поглощение лазерного излучения (как правило, один из вращательных подуровней основного колебательного уровня [12]); 2 – уровень возмущенного \tilde{A}^2B_2 -состояния, заселяемый лазером. Вращательная структура оптических переходов, а также процессы взаимной конверсии уровней \tilde{A}^2B_2 -состояния и высоколежащих уровней \tilde{X}^2A_1 -состояния [4] на схеме не отражены

Такая система энергетических уровней возбужденного состояния NO₂ может быть заменена модельной системой отдельных уровней, отстоящих друг от друга на определенную энергетическую величину E_V , принимаемую за среднее значение колебательной энергии, передаваемой при столкновении [6, 7]. При этом, как показано в [7], эта система уровней сводится к более простой модели Штерна-Фольмера, описывающей процесс девозбуждения отдельного уровня, в которой в качестве констант девозбуждения выступают эффективные константы, отражающие процессы девозбуждения рассматриваемой системы уровней как целого. Определив эти эффективные константы, можно (с определенными упрощениями) найти и константы девозбуждения отдельных энергетических уровней. Следуя такой модели, процессы девозбуждения системы энергетических уровней \tilde{A}^2B_2 -состояния NO₂, дающих вклад в регистрируемый сигнал флуоресценции, опишем следующей схемой:



Здесь $\text{NO}_2^*(^2B_2)$ – молекулы NO₂ в возбужденном состоянии, дающие вклад в регистрируемый сигнал флуоресценции; $\text{NO}_2(^2A_1)$ – молекулы NO₂ в основном состоянии; ν_F – эффективная частота флуоресценции; $\text{NO}_2(X)$ – молекулы NO₂, находящиеся на энергетических уровнях, не дающих вклад в сигнал флуоресценции (уровни основного состояния и низколежащие уровни 2B_2 -состояния), M – молекулы буфера; k_1 и k_2^M – константы скоростей процессов (1) и (2).

Регистрируемый сигнал флуоресценции F пропорционален мощности лазерного излучения I_L в геометрической области, откуда ведется сбор флуоресценции, коэффициенту резонансного поглощения NO₂ α (на частоте лазера), концентрации NO₂ $[\text{NO}_2]$ и квантовому выходу флуоресценции η : $F = CI_L\alpha[\text{NO}_2]\eta$. Коэффициент пропорциональности C характеризует эффективность сбора флуоресцентного излучения и его преобразования в электрический сигнал. С учетом схемы (1)–(2)

$$\eta = \frac{k_1}{k_1 + \sum_i (k_2^{M_i} [M_i])} = \frac{1}{1 + \sum_i (a_{M_i} [M_i])},$$

где $a_{M_i} = k_2^{M_i} / k_1$ — константа столкновительного тушения флуоресценции NO_2 буфером типа M_i с концентрацией $[M_i]$. В отсутствие сторонних газов

$$F_0([\text{NO}_2]) = C I_{\lambda} \cdot \alpha_0 \frac{[\text{NO}_2]}{1 + a_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]},$$

где F_0 , α_0 — сигнал флуоресценции и коэффициент резонансного поглощения в этих условиях; a_{NO_2} — константа самотушения флуоресценции NO_2 .

Добавление атмосферного воздуха во флуоресцентную камеру, содержащую NO_2 при заданной концентрации $[\text{NO}_2]$, приводит к ослаблению регистрируемого сигнала флуоресценции в D раз:

$$D([\text{NO}_2], [B]) \equiv \frac{F_0([\text{NO}_2])}{F([\text{NO}_2], [B])} = \frac{\alpha_0}{\alpha([B])} \left(1 + \frac{a_B [B]}{1 + a_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]} \right). \quad (3)$$

Здесь a_B — эффективная константа столкновительного тушения флуоресценции NO_2 воздухом; $[B]$ — концентрация воздуха. Одновременное измерение зависимостей $D([B])$ и $\alpha([B])$ позволит определить значение константы a_B . Значение a_{NO_2} можно получить из графика Штерна — Фольмера:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{F_0([\text{NO}_2])} = (C I_{\lambda} \alpha_0)^{-1} (1 + a_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]) \quad (4)$$

В настоящей статье с целью определения констант a_{NO_2} и a_B измерялись зависимости сигнала флуоресценции NO_2 от давлений диоксида азота и воздуха в аналитической камере, а также зависимости ослабления мощности лазерного излучения, прошедшего через аналитическую камеру, от давлений NO_2 и воздуха.

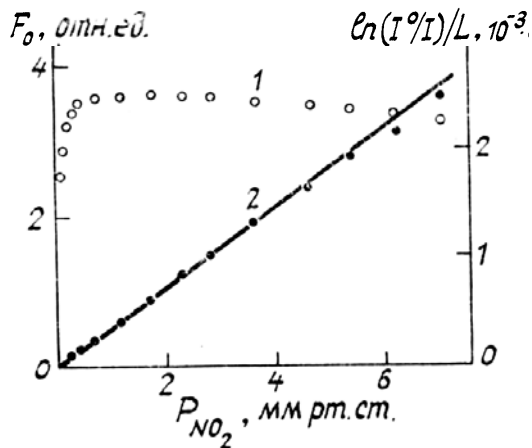


Рис. 2. Зависимости сигнала флуоресценции $F_0(1)$ и величины $(\ln(I^0/I)/L)$ (2) от давления NO_2

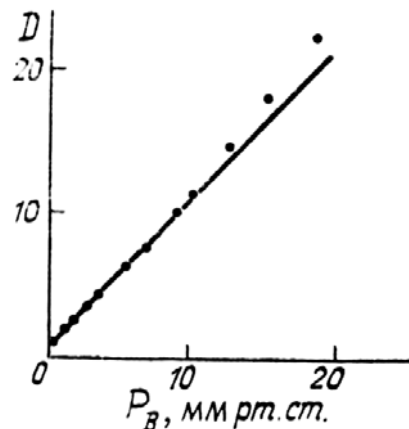


Рис. 3. Зависимость коэффициента ослабления флуоресценции D от давления воздуха ($P_{\text{NO}_2} = 0,6$ мм рт. ст.)

4. На рис. 2 показаны зависимости регистрируемого сигнала флуоресценции и ослабления мощности лазерного излучения при прохождении через аналитическую камеру от давления NO_2 в камере. Как видно, при повышении давления NO_2 от 0,1 до 1 мм рт. ст. сигнал флуоресценции достигает насыщения, что связано с самотушением флуоресценции. При давлениях NO_2 более 3 мм рт. ст. значение сигнала флуоресценции уменьшается из-за заметного поглощения лазерного излучения диоксидом азота, а также из-за уменьшения коэффициента резонансного поглощения NO_2 вследствие столкновительного уширения линии поглощения. Последнее сказывается также и на линейности зависимости $(\ln(I^0/I)/L(P_{\text{NO}_2}))$, где I^0 — мощность лазерного излучения, прошедшего через флуоресцентную камеру в отсутствие NO_2 ; I — соответствующая величина при напуске NO_2 в камеру при давлении P_{NO_2} ; L — длина поглощения, равная 41 см. По наклону этой зависимости в линейной части был определен коэффициент σ_0 , значение которого составило $(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} (\text{мм рт. ст.})^{-1}$. Отличие

от линейности при повышении давления NO_2 может быть связано также с димеризацией NO_2 , т.е. $(\text{NO}_2)_2$ не поглощает лазерное излучение. По нашим оценкам, влияние этого эффекта в рабочем диапазоне давлений NO_2 0,1–5 мм рт. ст. не превышает 5% по отношению к значениям измеряемых величин: сигнала флуоресценции и величины ослабления мощности лазерного излучения, прошедшего через флуоресцентную камеру. Отметим также, что полученное значение α_0 и общая картина спектра поглощения NO_2 в рассматриваемой спектральной области [14] свидетельствуют о том, что поглощением флуоресценции NO_2 собственным газом можно пренебречь при давлениях NO_2 в используемой аналитической камере до ~ 5 мм рт. ст., при этом уменьшение сигнала флуоресценции из-за самопоглощения не превышает $\approx 1\%$.

По экспериментальной зависимости $F_0(P_{\text{NO}_2})$ был построен график Штерна–Фольмера (4) и определена константа самотушения флуоресценции NO_2 a_{NO_2} значение которой составило $(1,50 \pm 0,25) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{мол}$.

Типичная зависимость величины ослабления сигнала флуоресценции от давления воздуха представлена на рис. 3. Коэффициент ослабления линейно зависит от давления при $P_B \lesssim 5$ мм рт. ст. При более высоких давлениях воздуха наблюдается более быстрый рост $D(P_B)$, что связано со столкновительным уширением линии поглощения NO_2 .

На рис. 4, а показаны зависимости коэффициента поглощения NO_2 и величины $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0}\right)$ от давления воздуха. Как видно, коэффициент поглощения уменьшается при увеличении давления до 100 мм рт. ст. примерно в 1,8 раза. В то же время величина $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0}\right)$ линейно зависит от давления воздуха при $P_B \lesssim 70$ мм рт. ст. Вычисленное по наклону этой зависимости (с помощью выражения (3)), значение константы столкновительного тушения воздухом флуоресценции NO_2 совпало в пределах погрешности измерений со значением, полученным при низких давлениях воздуха (см. рис. 3). Определено, что $a_B = (0,74 \pm 0,15) \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{мол}$. При давлениях воздуха выше или порядка 100 мм рт. ст. коэффициент поглощения NO_2 продолжает уменьшаться (рис. 4, б) и при атмосферном давлении воздуха его значение составляет $(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} (\text{мм рт. ст.})^{-1}$.

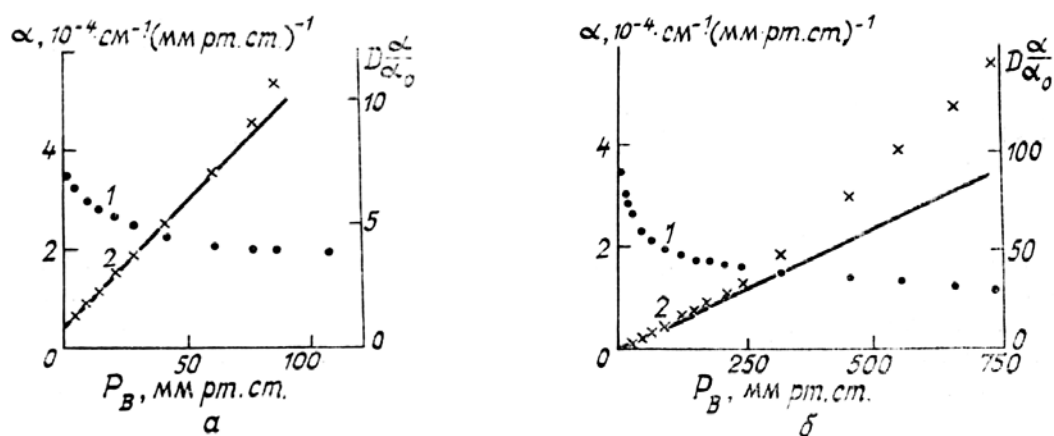


Рис. 4. Зависимости коэффициента резонансного поглощения NO_2 на частоте лазера α (1) и величины $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0}\right)$ (2) от давления воздуха ($P_{\text{NO}_2} = 4,3$ мм рт. ст.)

Поведение же $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0}\right)$ в этом диапазоне давлений существенно изменяется: дополнительно к линейной зависимости $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0}\right)(P_B)$, характерной для $P_B \lesssim 70$ мм рт. ст., появляется компонента величины ослабления сигнала флуоресценции, возрастающая как квадрат давления. На рис. 5 приведена зависимость $\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0} - 1\right)(P_B^{-1})$ от давления воздуха. Анализ этой зависимости и выражения (3) показывает, что при давлениях, больших или порядка 100 мм рт. ст., наряду с ранее рассмотренным процессом (2) столкновительного девозбуждения системы уровней энергии возбужденного \tilde{A}^2B_2 –состояния

NO₂ при парных столкновениях с молекулами воздуха становится существенным процесс девозбуждения, протекающий по схеме тройных столкновений:



где под B подразумевается «усредненная» молекула воздуха, представляющая его как целое; k_3^B — константа скорости процесса. С учетом (5) выражение для коэффициента ослабления D запишется в виде

$$D([\text{NO}_2], [B]) = \frac{\alpha_0}{\alpha([B])} \left(1 + \frac{a_B [B] + b_B [B]^2}{1 + a_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]} \right), \quad (6)$$

где $b_B = k_3^B / k_1$ — константа тушения флуоресценции NO₂ воздухом в тройных столкновениях. По экспериментальным данным (рис. 5), используя выражение (6), было определено, что $b_B = (3,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-35} (\text{см}^3/\text{мол})^2$.

Поскольку атмосферный воздух представляет собой совокупность множества газов, обладающих различными физико-химическими свойствами, то вклад каждого из них в суммарный процесс (5) будет, безусловно, различным. Для определения соответствующего вклада были выбраны два атмосферных газа, существенно различающиеся по своим свойствам: молекулярный кислород и неон. Первый из них обладает атмосферными полосами поглощения, максимумы которых (7590–7650 Å, 6870–6920 Å [15]) коррелируют с положением по энергетической шкале уровней энергии \tilde{A}^2B_2 — состояния NO₂, дающих максимальный вклад в регистрируемый сигнал флуоресценции. Так как запрет электронного перехода $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ частично снимается вследствие возмущений при столкновениях, то наличие молекулярного кислорода при повышенных давлениях могло бы привести к усилению электронного тушения флуоресценции NO₂ по схеме тройных столкновений. Неон как атомарный газ, не обладающий колебательно-вращательными степенями свободы, в качестве тушителя флуоресценции NO₂ позволит определить относительную эффективность преобразования колебательной энергии возбужденной молекулы NO₂ в энергию поступательного движения буфера.

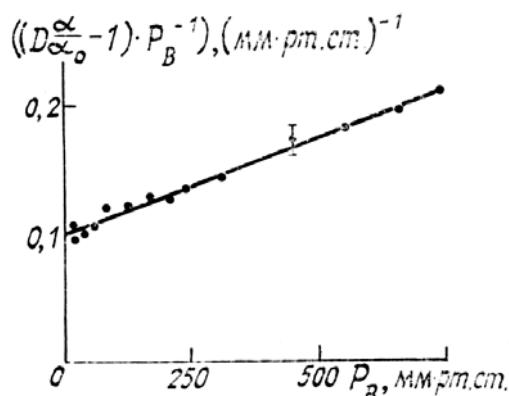


Рис. 5. Зависимость величины $\left(\left(D \frac{\alpha}{\alpha_0} - 1 \right) \cdot P_B^{-1} \right)$ от давления воздуха ($P_{\text{NO}_2} = 4,3$ мм рт. ст.)

Зависимости, аналогичные показанным на рис. 3–5, были сняты для O₂ (90% ¹⁶O, 10% ¹⁸O) и Ne (90% ²²Ne, 10% ²⁰Ne). Используя выражение (6), были получены значения констант столкновительно-го тушения флуоресценции NO₂, возбужденной He–Ne = (633 нм) лазером, для этих газов (спектральная область регистрации флуоресценции — 670÷820 нм) (таблица).

Т а б л и ц а

Газ	NO ₂	Воздух	¹⁶ O ₂	²² Ne
$a, 10^{-15} \text{ см}^3/\text{мол}$	$1,50 \pm 0,25$	$0,74 \pm 0,15$	$0,79 \pm 0,15$	$0,34 \pm 0,07$
$b, 10^{-35} (\text{см}^3/\text{мол})^2$	—	$3,1 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,3$

Используя модель [7], а также значения $E_V^{\text{NO}_2} \sim 1000 \text{ см}^{-1}$, $E_V^B \sim E_V^{\text{O}_2} \sim 750 \text{ см}^{-1}$ [3], получим, что константы тушения отдельных колебательно-вращательных уровней \tilde{A}^2B_2 -состояния NO_2 , дающих вклад в сигнал флуоресценции, для NO_2 , воздуха и O_2 в среднем примерно в 4–5 раз превышают соответствующие значения эффективных констант тушения a_{NO_2} , a_B , a_{O_2} приведенные в таблице.

Полученные значения a_{NO_2} , a_B , b_B позволили вычислить коэффициент ослабления флуоресценции примесей NO_2 ($a_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] \ll 1$) атмосферой, значение которого составило $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^5$. Данная величина согласуется со значением $5 \cdot 10^4$, определенным в [10] при возбуждении флуоресценции NO_2 аргоновым (488 нм) лазером, если учесть различие в частотном расстоянии между частотами возбуждающего излучения и регистрации флуоресценции в [10] и в настоящей статье.

Из сравнения констант тушения для NO_2 , воздуха, O_2 и Ne следует, что энергия возбужденной молекулы NO_2 трансформируется как в колебательно-вращательную, так и в поступательную энергию буфера. Причем процесс переноса энергии носит нерезонансный характер, поэтому степень тушения флуоресценции NO_2 воздухом определяется основными атмосферными газами – азотом, кислородом и водяным паром. Как видно, соотношения между константами тушения a для различных газов примерно сохраняются и для констант тушения b . Это свидетельствует о том, что процесс (5) не есть новый канал тушения флуоресценции NO_2 , обусловленный, скажем, электронным тушением флуоресценции молекулярным кислородом, а лишь отражает увеличение эффективности колебательного переноса энергии от возбужденной молекулы NO_2 к молекуле буфера в присутствии третьей частицы. Сопоставление констант тушения a_B и b_B для атмосферного воздуха показывает, что вследствие влияния третьей частицы (молекулы воздуха) в процессе столкновения молекул NO_2^* и воздуха эффективность столкновительного тушения флуоресценции NO_2 в атмосфере возрастает примерно в два раза по сравнению с тушением воздухом при низких давлениях ($\lesssim 70$ мм рт. ст.).

В заключение авторы выражают признательность А.И. Миськевичу и А.А. Мавлютову за полезные обсуждения результатов работы, а также В.К. Веселову за помощь в приготовлении диоксида азота.

1. Myers G.H., Silver D.M., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 2. P. 718–723.
2. Nakala D.F., Reeves R.R. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 38. № 3. p. 510–515.
3. Donnelly V.M., Keil D.G., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 2. P. 659–673.
4. Brucat P.J., Zare R.N. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 6. P. 2562–2570.
5. Sakurai K., Broida H.P. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 6. P. 2404–2410.
6. Schwartz S.E., Johnston H.S. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. № 4. P. 1286–1302.
7. Keyser L.F., Levine S.Z., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 1. P. 355–363.
8. Donnelly V.M., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 9. P. 4100–4110.
9. Donnelly V.M., Kaufman F. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 4. P. 1456–1460.
10. Gelbwachs J.A., Birnbaum M., Tucker A.W., Fincher C.L. // Optoelectronics. 1972. V. 4. P. 155–160.
11. Головенков Н.В., Ошемков С.В., Петров А.А. // ЖПС. 1987. Т. 47. № 5. С. 753–757.
12. Abe K., Myers F., McCubbin T.K., Polo S.R. // J. Mol. Spectr. 1974. V. 50. P. 413–423.
13. Douglas A.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 3. P. 1007–1015.
14. Gillispie G.D., Khan A.U. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 5. P. 1624–1633.
15. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
5 сентября 1990 г.

Yu. P. Zaspа, S. V. Kireev, E. D. Protsenko. **The Influence of Air on NO_2 Fluorescence Excited by the Ne–Ne Laser.**

Collisional quenching by air of the NO_2 fluorescence excited by He–Ne–laser has been studied in the air pressure region from 0,1 to 750 mm Hg. It was found that at pressure above 100 mm Hg the efficiency of quenching increases due to triple collisions between the excited NO_2 molecules and air molecules. Constants of the NO_2 fluorescence quenching due to double and triple collisions with the molecules of air molecular oxygen and neon are obtained. The pressure dependence of resonance absorption coefficient of NO_2 (at the laser frequency) has been measured.