

О.Н. Сулакшина, Ю.Г. Борков

## Анализ температурной зависимости сечений поглощения молекулы озона в области 280–340 нм

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 12.11.2004 г.

Проведен анализ температурной зависимости экспериментальных данных по сечениям поглощения в области 280–340 нм. Показано, что температурная зависимость сечений поглощения в системе полос Хаггинса хорошо воспроизводится полиномом второй степени, в котором имеются три параметра, зависящие от длины волны.

Хорошо известно, какую важную роль играет озон в радиационном балансе земной атмосферы и в фотохимии. Знание сечений поглощения озона и их зависимости от температуры представляет большой интерес для физики и химии атмосферы и необходимо для определения скорости фотолиза и вклада озона в атмосферный тепловой баланс.

Напомним, что полосы поглощения озона, связанные с электронными переходами, расположены в широком диапазоне длин волн от близкой ИК-области до глубокого ультрафиолета.

В настоящее время имеется большое число экспериментальных данных по сечениям поглощения озона в различных температурных интервалах, измеренных как в лабораторных условиях, так и в реальной атмосфере со спутников. Критический обзор этих данных сделан в работах [1, 2]. Интерес для атмосферных исследований представляет интервал длин волн от 320 до 450 нм, так как эта область практически прозрачна для озона.

Характерной особенностью спектра озона является то, что коэффициент поглощения кроме обычной температурной зависимости в атмосферной толще обнаруживает специфическую температурную зависимость [3, 4], связанную с перераспределением молекул по колебательным уровням. Природа этой зависимости достаточно ясна — с ростом температуры увеличивается заселенность более высоких колебательных уровней нижнего электронного состояния. Однако проблема описания температурной зависимости для системы полос Хаггинса остается открытой и требует тщательного анализа спектра озона в данной области для создания теоретической модели.

Сильно диффузная система полос Хаггинса, переходящая в самую сильную полосу поглощения Хартли, попадает в интервал 300–390 нм. Анализ этой системы полос является единственным источником получения информации о возбужденных состояниях озона в УФ-области. Полосы дискретны и имеют колебательную структуру с резкими максимумами и минимумами. Для создания теоретиче-

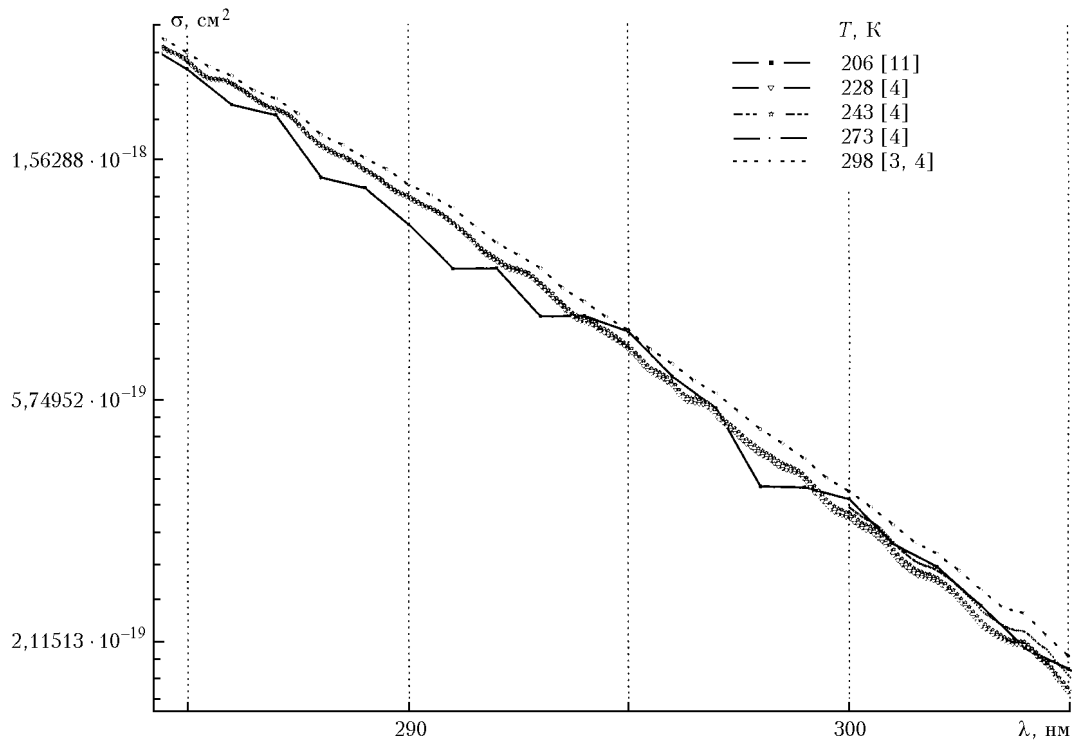
ских моделей описания температурной зависимости необходима правильная идентификация колебательных полос, входящих в систему Хаггинса. В настоящее время интерпретация этой системы полос остается предметом дискуссий, так как нет однозначного определения верхнего электронного состояния [5–7]. С одной стороны, полосы Хаггинса, возможно, являются продолжением континуума Хартли (электронный переход  ${}^1B_2 \leftarrow X^1A_1$  [5, 6]), но с более слабыми интенсивностями за счет факторов Франка–Кондона. С другой стороны, малые интенсивности могут возникать за счет орбитально «запрещенных» в нулевом приближении переходов  $2^1A_1 \leftarrow X^1A_1$  [7]. Отсутствие уверенной идентификации полос заставляет обращаться к полуэмпирическим и эмпирическим моделям [8–10].

В данной статье для интерполяции температурной зависимости в системе полос Хаггинса использовались все известные модели, включая наиболее пригодную эмпирическую модель.

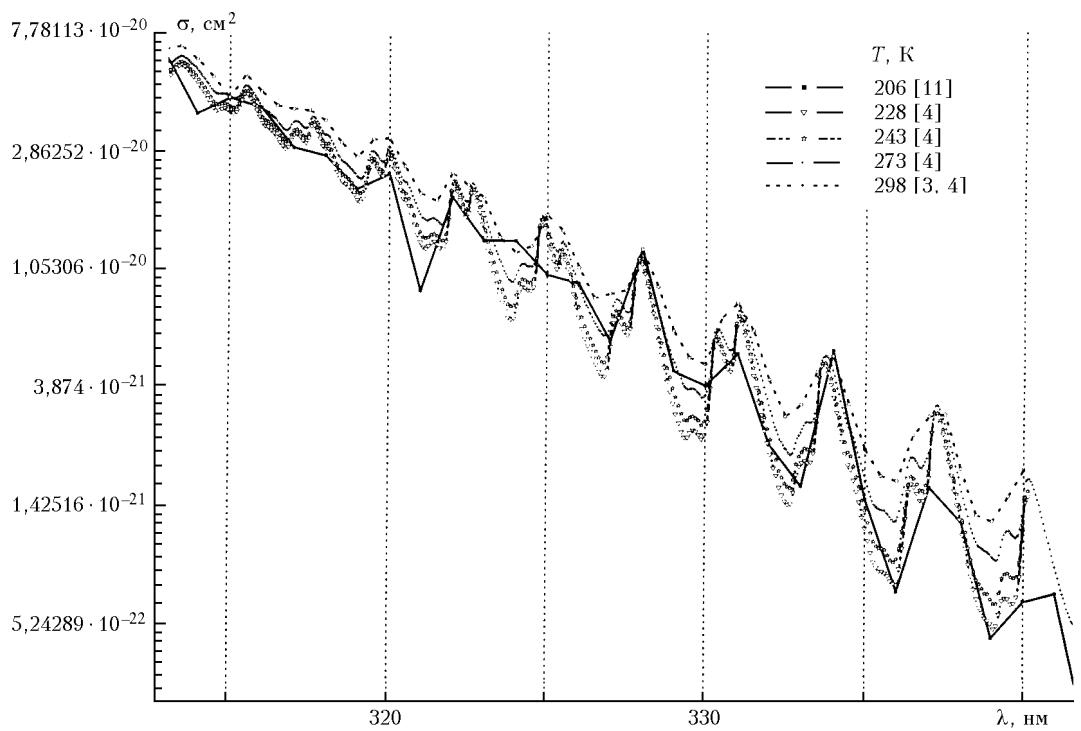
Анализ проводился в участке спектра 280–340 нм, где температурная зависимость проявляется наиболее явно. Доступные экспериментальные данные по сечениям поглощения в интервале температур 206–298 К [3, 4, 11] представлены на рис. 1.

Начиная с 315 нм (рис. 1, б), когда проявляется дискретная структура колебательных полос системы, температурная зависимость становится особенно существенной. С увеличением температуры возрастает роль горячих полос, и изменения сечений поглощения связаны с перераспределением молекул по колебательным и вращательным состояниям. Вклад горячих полос при переходах с возбужденных уровней особенно заметен в минимумах.

Нельзя не отметить, что температурная зависимость в системе полос Хаггинса усложняется и за счет крыла более сильной полосы Хартли. Для детального анализа использовались известные в литературе данные и были построены зависимости сечений поглощения от температуры с шагом по длине волны 5 нм (рис. 2, а).



*a*



*б*

Рис. 1. Сечения поглощения молекулы озона в системе полос Хартмана

Из приведенных на рис. 2, *a* зависимостей для разных длин волн выделяются три характерных типа кривых (рис. 2, *б–г*), которые отражают зависимости на трех участках выделенного диапазона. Рис. 2, *б* представляет температурную зависимость на участке спектра, где практически колебательная структура не видна. Рис. 2, *в* характеризует температурную зави-

симость в минимумах, а рис. 2, *г* представляет зависимость в максимумах колебательных полос. Как видно из представленных рисунков, зависимость от температуры для разных участков спектра различна и не линейна.

В литературе на настоящий момент известны три модели для описания температурной зависимости

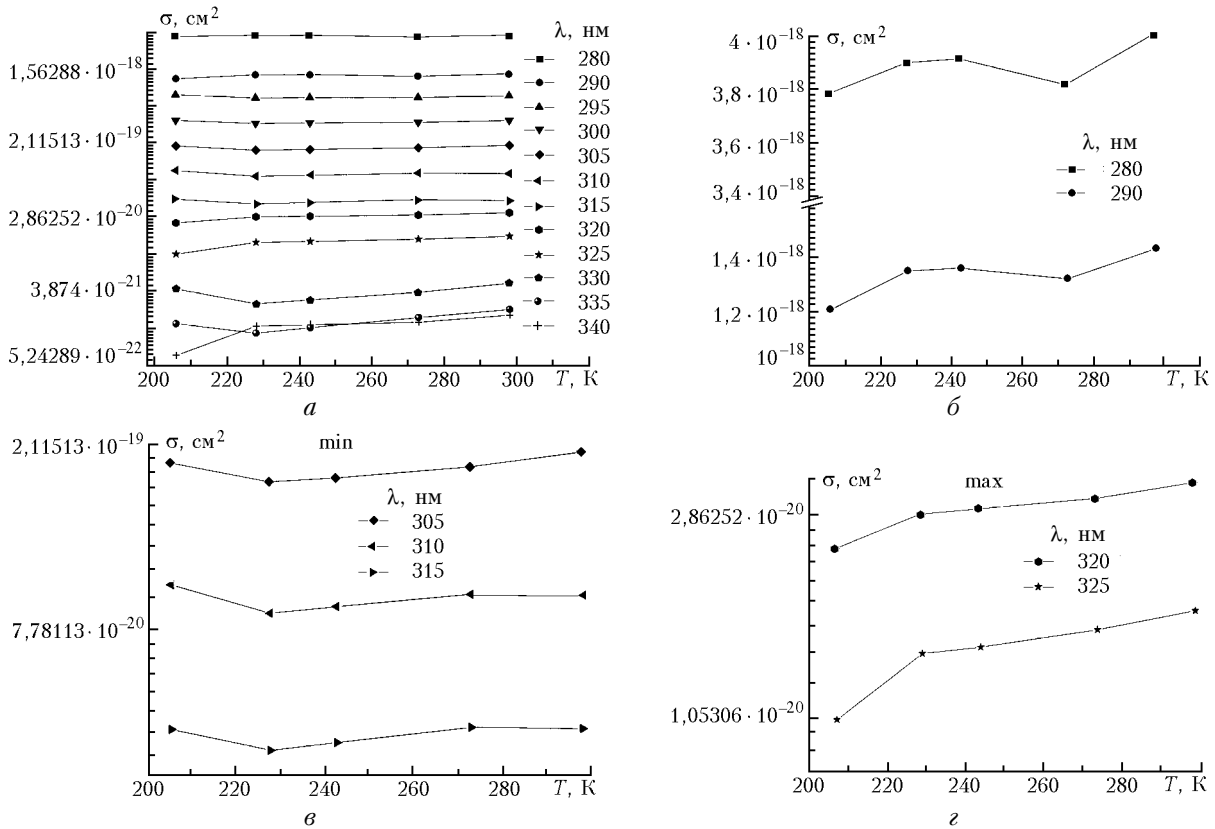


Рис. 2. Зависимость сечений поглощения от температуры в диапазоне 280–340 нм

сечений поглощения озона в УФ-области. В первой модели, предложенной в [8], используется экспоненциальная функция

$$\frac{\sigma(\lambda, T)}{\sigma(\lambda, T_0)} = c_1(\lambda) \exp\left[\frac{-1300}{T}\right] + c_2(\lambda), \quad (1)$$

где  $T$  — температура, К;  $T_0 = 295$  К;  $c_1(\lambda)$ ,  $c_2(\lambda)$  — параметры, зависящие от длины волны. Величина 1300 в экспоненте появляется из больцмановского фактора для колебательной энергии  $900 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует средней энергии колебаний  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  озона в основном электронном состоянии. Эта модель использовалась для описания температурной зависимости сечений поглощения в континууме Хартли [8].

Вторая модель [9] представляет собой квадратичный полином

$$\frac{\sigma(\lambda, T)}{\sigma(\lambda, T_0)} = c_0(\lambda) + c_1(\lambda)T + c_2(\lambda)T^2, \quad (2)$$

в котором имеются три параметра —  $c_0(\lambda)$ ,  $c_1(\lambda)$ ,  $c_2(\lambda)$ , зависящие от длины волны. Несмотря на то что такая модель (2) не имеет физической интерпретации, тем не менее, как отмечено в работе [2], она может быть использована для воспроизведения температурной зависимости сечений поглощения озона в различных участках спектра [2] и даже в системе Хаггинса.

Третья модель содержит двухпараметрическую экспоненциальную функцию [10]:

$$\frac{\sigma(\lambda, T)}{\sigma(\lambda, T_0)} = \frac{c_0(\lambda)}{\lambda} \exp\left[\frac{-c_1(\lambda)}{T} + c_2(\lambda)T\right]. \quad (3)$$

Зависящие от длины волны параметры  $c_0(\lambda)$ ,  $c_1(\lambda)$ ,  $c_2(\lambda)$  в этой модели (3) содержат информацию о моментах переходов и больцмановском факторе нижних колебательных состояний, включенных в переход. Такая эмпирическая модель использовалась для обработки высокоточных данных по сечениям поглощения в области 230–362 нм, измеренных с помощью Фурье-спектрометра (спектральное разрешение  $5 \text{ см}^{-1}$ ) для пяти температур. Исследование температурной зависимости на основе массива данных, полученных с помощью спутникового спектрометра GOME [12] в диапазоне 240–790 нм, выполнено в работе [2]. В обработке участвовали все три модели. Было установлено [2], что в отсутствие теоретических моделей лучшим для интерполяции температурной зависимости сечений поглощения в данном диапазоне является квадратичный полином.

Опираясь на результаты работы [2], мы также опробовали все три известные модели для описания температурной зависимости в системе полос Хаггинса. Результаты интерполяции для первых двух моделей приведены на рис. 3.

Для третьей модели мы не приводим результаты обработки, так как они практически совпадают с результатами для первой модели, а параметры  $c_1(\lambda)$  и  $c_2(\lambda)$  коррелируют между собой. На рис. 3, а показано воспроизведение температурной зависимости в участке спектра, где структура колебательных

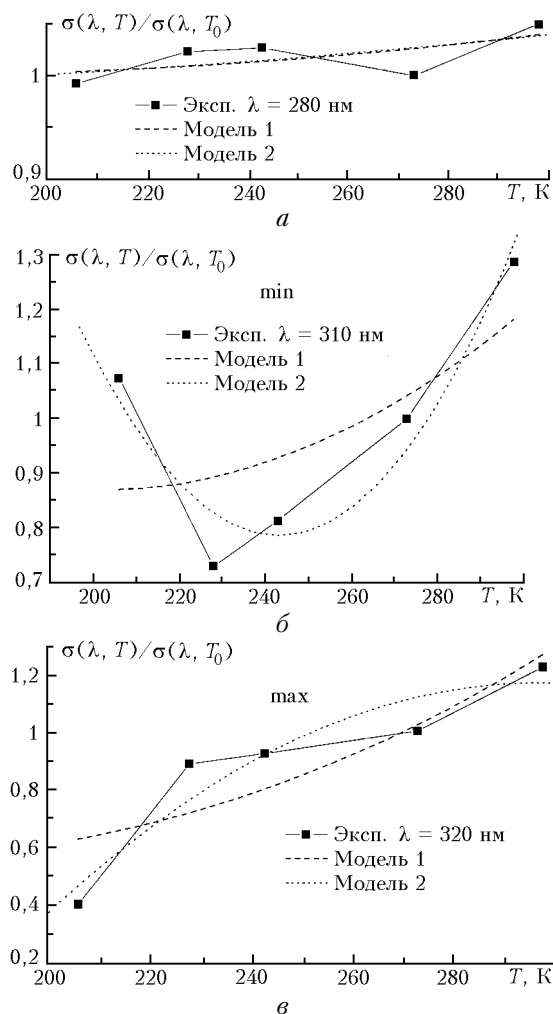


Рис. 3. Интерполяция температурной зависимости сечений поглощения различными моделями

полос не видна и проявляется крыло континуума Хартли. Как видно (рис. 3, а), обе модели дают адекватное воспроизведение температурной зависимости в пределах точности эксперимента 3% в данном участке. В двух остальных характерных участках, обозначенных как минимумы и максимумы, квадратичный полином дает лучшее описание температурной зависимости, чем экспоненциальная модель.

Анализ экспериментальных кривых (см. рис. 3) показывает, что квадратичный полином позволяет воспроизвести температурную зависимость сечений поглощения во всех участках системы полос Хаггинса с экспериментальной точностью.

Таким образом, нам удалось описать температурную зависимость сечений поглощения в системе полос Хаггинса полиномом второй степени, в котором имеются три параметра, зависящие от длины волны. Следует обратить внимание на важность учета температурной зависимости в системе полос Хаг-

гинса. Так, при погрешности измерений 2% для сечений поглощения при  $T_0 = 295$  К изменения сечений поглощения, связанные с температурой, могут достигать 15–50% в зависимости от температуры и длины волны. Температурная зависимость поглощения в области полос Хартли и Хаггинса важна в практическом плане, поскольку она должна учитываться при анализе концентрации озона.

В заключение хотелось бы отметить, что эмпирическая модель не имеет физического смысла и необходимо строить теоретическую модель описания зависимости сечений поглощения от температуры в системе полос Хаггинса молекулы озона.

Авторы выражают благодарность Б.Д. Белану за интерес к данной работе.

1. *Basis R., Bouvier A.J., Flaud J.M.* The ozone molecule electronic spectroscopy // *Spectrochim. Acta. A.* 1998. V. 54. N 1. P. 17–34.
2. *Orphal J.* A critical review of the absorption cross-sections of  $O_3$  and  $NO_2$  in the ultraviolet and visible // *J. Photochem. and Photobiol. A. Chemistry.* 2003. V. 2–3. N 157. P. 185–209.
3. *Molina L.T., Molina M.J.* Absolute Absorption Cross-Sections of Ozone in the 185 to 350 nm Wavelength Range // *J. Geophys. Res. D* 1986. V. 91. N 13. P. 14500–14508.
4. *Malicet J., Daumont D., Charbonnier J., Parisse C., Chakir A., Brion J.* Ozone UV spectrosc. Part II. Absorption cross-sections and temperature dependence // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 21. P. 263–273.
5. *Brand J.C.D., Cross K.J., Hoy A.R.* The Huggins bands of ozone // *Can. J. Phys.* 1978. V. 56. N 3. P. 327–333.
6. *Katayama D.H.* New vibrational quantum number assignment for the UV absorption bands of ozone based on the isotope effect // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 2. P. 815–820.
7. *Joens Jeffrey A.* Reassignment of the vibrational structure of the Huggins absorption band of ozone // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 7. P. 5431–5437.
8. *Adler-Golden S.M.* Frank–Condon analysis of thermal and vibrational excitation effects on the ozone Hartley continuum // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1983. V. 30. N 2. P. 175–185.
9. *Bass A.M., Paur R.J.* UV absorption cross-sections for ozone: the temperature dependence // *J. Photochem.* 1981. V. 17. N 1. P. 141.
10. *Voigt S., Orphal J., Bogumil K., Burrows J.P.* The temperature dependence 203–293 K of the absorption cross-sections of  $O_3$  in the 230–850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy // *J. Photochem. and Photobiol. A. Chemistry.* 2001. V. 143. N 1. P. 1–9.
11. *Davenport J.E.* Parameters for Ozone Photolysis as a Function of Temperature at 280–330 nm. Federal Aviation Administration (FAA) Report FAA-EE-80-44R. 1982.
12. *Burrows J.P., Richter A., Dehn A., Deters B., Himmelmann S., Voigt S., Orphal J.* Atmospheric remote-sensing reference data from GOME-2. Temperature dependent absorption cross-sections of  $O_3$  in the 231–794 nm range // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1999. V. 61. N 4. P. 509–517.

*O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov. Analysis of temperature dependence of absorption cross sections of the ozone molecule in the 280–340 nm region.*

The paper analyzes the temperature dependence of experimental data on absorption cross section in the 280–340 nm region. It is shown that the temperature dependence of absorption cross section in the Huggins band system is well described by a second-order polynomial including three wavelength-dependent parameters.