

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.521.32; 550.388.2

В.А. Янковский, В.А. Кулешова

## Фотодиссоциация озона в полосе Хартли. Аналитическое описание квантовых выходов $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 3)$ в зависимости от длины волны

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского университета

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

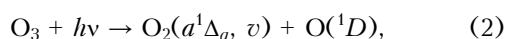
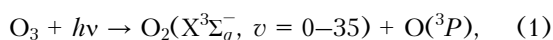
В современной фотохимической модели диссоциации озона в полосе Хартли (Янковский В.А., Мануйлова Р.О. // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 7. С. 582–586) необходимо учитывать образование метастабильных электронно-возбужденных молекул кислорода  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  с высокой степенью колебательного возбуждения.

Впервые предложена аналитическая аппроксимация для описания зависимости квантовых выходов электронно-колебательно-возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 3)$  синглетного канала фотолиза озона в полосе Хартли в зависимости от длины волны фотокванта. Получена единая аналитическая формула для всех квантовых выходов электронно-колебательно-возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , которая зависит как от порога образования соответствующего колебательного уровня молекулы  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , так и от энергии фотокванта. Результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

### Введение

Общепринятая в настоящее время модель фотодиссоциации озона и кислорода в полосах Хартли, Хаггинса и Шашпой и молекулярного кислорода в континууме Шумана–Рунге рассматривает только три электронных уровня возбуждения молекулы кислорода без учета колебательного возбуждения, а именно: основное и два нижних синглетных состояния  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  [1]. Это упрощенное предположение является несостоятельным ввиду экспериментально доказанных фактов, что при фотодиссоциации озона в полосах Хартли, Хаггинса и Шашпой подавляющая доля продуктов образуется в электронно-колебательно-возбужденных состояниях. Современная фотохимическая модель диссоциации озона и кислорода учитывает образование молекул кислорода с высокой степенью электронно-колебательного возбуждения не только в фотолизе  $O_3$  и  $O_2$ , но и в процессах обмена энергией между продуктами фотолиза [2].

Фотолиз озона в полосе Хартли идет по двум каналам:



где (1) – триплетный, (2) – синглетный каналы.

При уменьшении длины волны фотохимического излучения изменяются продукты фотолиза озона: подключаются все более высоковозбужденные

колебательные уровни  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$  в триплетном и  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  в синглетном каналах соответственно.

Зависимость квантовых выходов  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$  в триплетном канале была статистически исследована в работе [3]. Была получена таблица дискретных значений квантовых выходов для  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0\div 35)$  в зависимости от длины волны. Необходимо подчеркнуть, что табличные значения неудобны для аналитических расчетов и требуют последующих интерполяций. Для синглетного канала экспериментальные данные для фиксированных длин волн фотохимического излучения измерялись с начала 1980 гг. [4–7]. Однако пока данных было мало и какой-либо систематики их не проводилось. Выход колебательно-возбужденных продуктов фотолиза озона в расчетах не учитывался, хотя уже при длине волны 254 нм (пик сечения полосы Хартли) доля колебательно-возбужденных продуктов в канале (2) достигает 70%.

В табл. 1 представлены пороговые значения длин волн, начиная с которых происходит возбуждение указанных уровней молекулы  $O_2$ .

Таблица 1

Пороговые значения длин волн для образования  
продуктов фотолиза озона в полосе Хартли  
(200–310 нм) в синглетном канале

Продукты фотолиза озона	$O_2(a^1\Delta_g, 0)$	$O_2(a^1\Delta_g, 1)$	$O_2(a^1\Delta_g, 2)$	$O_2(a^1\Delta_g, 3)$
Пороговые значения $\lambda$ , нм	310	296	284	273

# 1. Квантовые выходы молекулы $O_2(a^1\Delta_g, v)$ в синглетном канале фотолиза озона

Для реализации модели фотодиссоциации озона в полосе Хартли необходимо знать зависимость квантовых выходов  $F(a^1\Delta_g, v)$  синглетного канала фотолиза озона от длины волны  $\lambda$ . В такой постановке эта задача не решалась. К настоящему времени собран относительно большой экспериментальный материал по квантовым выходам  $F(a^1\Delta_g, v)$  колебательно-возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , образующихся при фотолизе озона в полосе Хартли. Квантовые выходы  $F(a^1\Delta_g, v)$  получены для фиксированных значений  $\lambda$  в интервале длин волн от 235 до 293 нм и для определенных значений  $v = 0 \div 3$ . Все известные экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Квантовые выходы колебательно-возбужденных уровней молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , образующихся при фотолизе озона в полосе Хартли, в зависимости от длины волны

$\lambda$ , нм	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$	$v = 3$	Ссылка
235	0,30	0,24	0,15	0,07	[7]
240	0,64	0,15	0,08	0,04	[5]
245	0,34	0,23	0,20	0,08	[7]
248	0,49	0,15	0,15	0,08	[6]
248,5	0,60	0,18	0,09	0,05	[5]
255	0,39	0,30	0,14	0,10	[7]
265	0,44	0,32	0,14	0,10	[7]
266	0,57	0,24	0,12	0,07	[4]
266,5	0,52	0,27	0,14	0,07	[7]
275	0,59	0,26	0,15		[7]
275,5	0,61	0,27	0,12		[6]
280	0,70	0,30			[6]
280,5	0,70	0,22	0,08		[5]
285	0,71	0,29			[7]
285,5	0,76	0,24			[6]
293	0,76	0,24			[5]

Необходимо заметить, что в цитируемых работах измерялся квантовый выход  $F_{a,v}$  молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  для фиксированных длин волн, указанных в первом столбце табл. 2, в зависимости от колебательного уровня  $v$ , хотя для расчета эффективности квантового выхода необходима зависимость  $F_{a,v} = F_{a,v}(\lambda)$  при фиксированном значении  $v$ . Недавно появились новые данные по квантовым выходам в [7, 8], поэтому мы обратились к задаче аппроксимации  $F_{a,v} = F_{a,v}(\lambda)$ .

В работе [8] сделана попытка теоретически рассчитать  $F_{a,v}(v)$  для фиксированных значений  $\lambda$  в рамках классического и квантово-механического подходов. Результаты этого исследования для  $v = 0 \div 3$  представлены на рис. 1.

Характерной особенностью экспериментальных данных является то, что квантовый выход  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  спадает при увеличении колебательного числа  $v$ . Монотонный спад  $F_{a,v}$  при уменьшении  $\lambda$  наблюдается только для  $v = 0$ , но для  $v \geq 1$  значения  $F_{a,v}$  имеют слабовыраженные максимумы при определенных длинах волн фотолитического излучения.

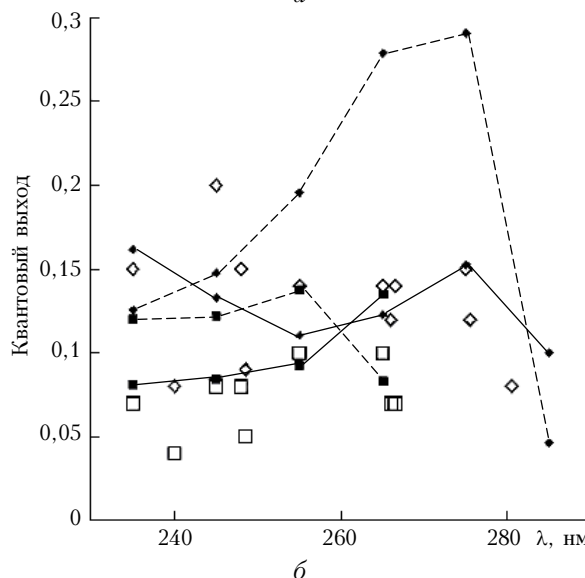
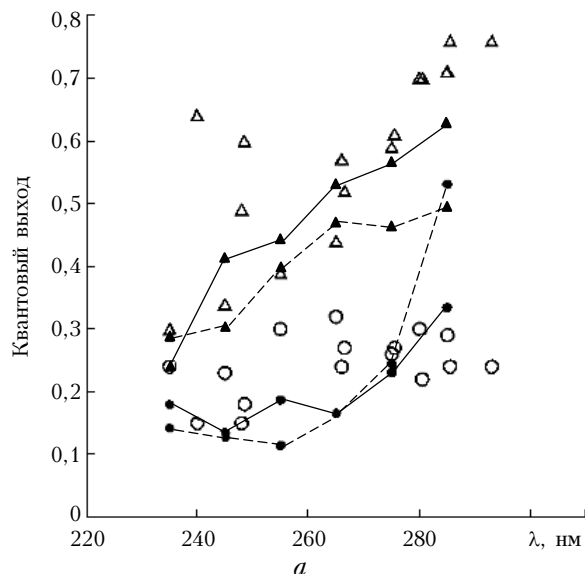


Рис. 1. Квантовые выходы молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v = 0 \div 3)$ , рассчитанные в рамках классического и квантово-механического подходов [8]:  $a - v = 0$  и  $1$ ;  $b - v = 2, 3$ . Символы – экспериментальные данные (см. табл. 2): треугольники ( $v = 0$ ), круги ( $v = 1$ ), ромбы ( $v = 2$ ), квадраты ( $v = 3$ ), кривые с соответствующими символами – теоретический расчет из работы [8] (сплошные линии – классический подход, пунктирные линии – квантово-механический подход)

Теоретические расчеты, проведенные в работе [8], хорошо согласуются с экспериментальными данными только для  $v = 0$ . Для других значений  $v$  теоретические расчеты, как в классическом, так и в квантово-механическом подходе, не только не согласуются с экспериментом, но даже между собой, как это видно из рис. 1.

Так как теория плохо согласуется с экспериментальными данными и не может использоваться для получения интегральных квантовых выходов в полосе Хартли, мы поставили задачу получить аппроксимации зависимости  $F_{a,v}$  от длины волны для разных колебательных чисел.

## 2. Аналитическое описание зависимости $F_{a,v}$ от длины волны

Специфической особенностью процесса фотодиссоциации является существование пороговых длин волн, с которых начинает подключаться следующий колебательный уровень  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  (см. табл. 1).

Дефект энергии реакции (2) выражается формулой

$$\Delta E = E - E_{DO_3} - E_{1D} - E_{a0}, \quad (3)$$

где  $E$  – энергия фотокванта;  $E_{DO_3}$  – энергия диссоциации молекулы озона (1,05 эВ);  $E_{1D}$  – энергия возбуждения атома  $O(^1D)$  из основного состояния атома кислорода (1,97 эВ);  $E_{a0}$  – энергия возбуждения уровня  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  по отношению к основному состоянию молекулы кислорода (0,98 эВ).

Тогда квантовый выход  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  определяется долей энергии, идущей на возбуждение этого уровня, и соответствует физически очевидно выражению

$$F_{a,0}(x) = C_0 x, \quad (4)$$

где параметр

$$x = \exp\left(-\frac{\Delta E}{E_{a0}}\right) \quad (5)$$

определяет долю молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ , имеющих энергию выше порога возбуждения этого уровня молекулы кислорода [здесь  $\Delta E$  из (3)].

Нормировочный множитель  $C_0$  рассчитывается из условия, что квантовый выход всех электронно-колебательно-возбужденных молекул в синглетном канале (2) равен единице и численно находится из условия нормировки (4) вблизи длинноволнового порога полосы Хартли:

$$C_0 = F_{a,0}(x_0) / x_0. \quad (6)$$

Следующий колебательный уровень молекулы  $O_2(a^1\Delta_g, v=1)$  будет образовываться, начиная с пороговой энергии для  $v=1$ , как доля молекул, оставшаяся от возбуждения  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ . Тогда квантовый выход  $F_{a,1}$  будет соответствовать физически очевидно выражению

$$F_{a,1}(x) = C_1 x(1-x). \quad (7)$$

Нормировочный множитель  $C_1$  рассчитывается для пороговой энергии возбуждения  $O_2(a^1\Delta_g, v=1)$ , но с учетом предыдущего канала  $C_0$ :

$$\sum_{i=0}^v F_{a,i}(x_i) = 1. \quad (8)$$

Из (8) следует

$$C_1 = \frac{1 - C_0 x_1}{x_1(1 - x_1)}. \quad (9)$$

Причем аппроксимация  $F_{a,1}$ , как сказано выше, справедлива для значений энергии выше порога возбуждения  $O_2(a^1\Delta_g, v=1)$ .

Из рис. 2 видно, что аналитические формулы для  $F_{a,v}$  хорошо описывают экспериментальные данные для  $v=0$  и  $v=1$ . Характерно, что для  $v=0$  величина  $F_{a,0}$  монотонно падает с уменьшением  $\lambda$ , а для  $v=1$  форма  $F_{a,1}$  имеет максимум в районе 265 нм, что также согласуется с известными экспериментальными данными.

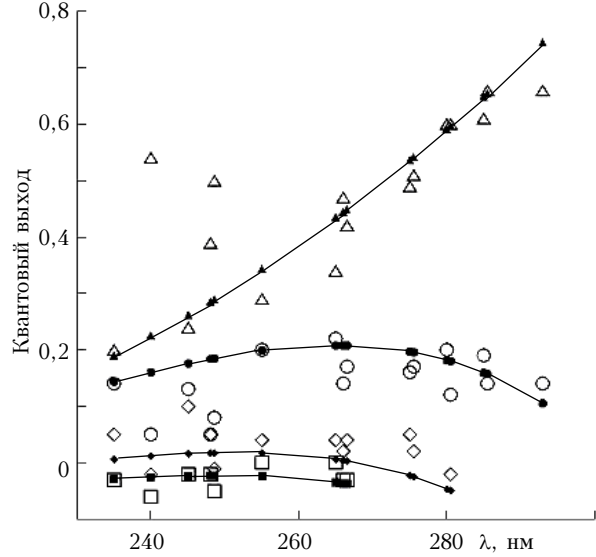


Рис. 2. Квантовые выходы молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-3)$ , рассчитанные по аппроксимационным формулам (14). Символы – экспериментальные данные (см. табл. 2): треугольники ( $v=0$ ), круги ( $v=1$ ), ромбы ( $v=2$ ), квадраты ( $v=3$ ), кривые с соответствующим символом – формула (14)

Для более высоких колебательных чисел простую физическую интерпретацию предложить сложно, но анализ показал, что формулы для более высоких  $v$  могут быть формально построены по аналогичному (4) и (7) принципу.

Для квантового выхода  $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 2)$

$$F_{a,2}(x) = C_2 x(1-x-x^2/2), \quad (10)$$

где

$$C_2 = \frac{1 - C_0 x_2 - C_1 x_2(1-x_2)}{x_2 \left(1 - x_2 - \frac{x_2^2}{2}\right)}, \quad (11)$$

$$F_{a,3}(x) = C_3 x \left(1 - x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{4}\right), \quad (12)$$

а

$$C_3 = \frac{1 - C_0 x_3 - C_1 x_3(1-x_3) - C_2 x_3 \left(1 - x_3 - \frac{x_3^2}{2}\right)}{x_3 \left(1 - x_3 - \frac{x_3^2}{2} - \frac{x_3^3}{4}\right)}. \quad (13)$$

И общая формула

$$F_{a,v}(x) = C_v x \left(1 - x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{2^2} - \frac{x^4}{2^3} - \dots - \frac{x^v}{2^{v-1}}\right), \quad (14)$$

где

$$C_v = \left[ 1 - C_0 x_v - C_1 x_v (1 - x_v) - C_2 x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} \right) - \dots - C_{v-1} x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} - \dots - \frac{x_v^{v-1}}{2^{v-2}} \right) \right] / \left[ x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} - \dots - \frac{x_v^v}{2^{v-1}} \right) \right] \quad (15)$$

с учетом нормировки (8).

Для расчета  $C_0$  – коэффициента нормировки для  $v = 0$ , необходимо было использовать пороговое значение  $\lambda = 310$  нм (см. табл. 1), однако квантовый выход такого уровня достигает своего максимального значения начиная с  $\lambda = 305$  нм, поэтому для расчета коэффициента нормировки этого уровня использовалось именно такое значение  $\lambda$ .

Для расчета коэффициента нормировки  $C_1$  для уровня  $v = 1$  использовалось пороговое значение колебательного уровня  $v = 2$ , так как квантовый выход  $F_{a,1}$  достигает своего максимального значения в тот момент, когда начинает подключаться следующий колебательный уровень. Нормировки коэффициентов  $C_v$  для  $v = 2 \div 3$  проводились по аналогичному  $C_1$  принципу.

Из рис. 2 видно, что кривые аппроксимаций квантовых выходов  $F_{a,v}$  в целом хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для всех значений  $v = 0 \div 3$ . В табл. 3 приведены использованные значения  $x_v$  и нормировочные множители  $C_v$  (см. (15)) для соответствующих колебательных уровней  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ .

Таблица 3

Константы для расчета значений нормировочных множителей

$v$	0	1	2	3
$x_v$	0,936	0,688	0,575	0,482
$C_v$	1,069	1,232	0,564	0,376

Предложенные аналитические формулы дают вполне удовлетворительное описание известных экспериментальных данных и для более высоких значений  $v = 4 \div 7$  [7], но данных для статистического анализа пока не достаточно.

### 3. Погрешность рассчитанных квантовых выходов $F_{a,v}$

В табл. 4 представлены среднеквадратические отклонения от экспериментальных данных квантовых выходов  $F_{a,v}$ , рассчитанных по аппроксимационным формулам (14) и в рамках классического и квантово-механического подходов из работы [8]. Среднеквадратические отклонения  $\sigma(F_{a,v})$  рассчитаны для всех исследованных на данный момент экспериментальных точек (параметр  $n$  в табл. 4) в зависимости от длины волны. Из табл. 4 видно, что

предложенные в настоящей статье аналитические выражения существенно лучше описывают известные на данный момент экспериментальные результаты.

Таблица 4

Среднеквадратические отклонения рассчитанных квантовых выходов  $F_{a,v}$  от экспериментальных данных для разных моделей аппроксимации: (а) – классический подход, (б) – квантово-механический подход;  $n$  – число использованных экспериментальных точек

$\sigma(F_{a,0})$	$\sigma(F_{a,1})$	$\sigma(F_{a,2})$	$\sigma(F_{a,3})$	Примечание
0,027	0,015	0,012	0,007	Данная работа
0,029	0,020	0,011	0,014	[8] (а)
0,045	0,035	0,032	0,016	[8] (б)
16	16	13	9	$n$

Традиционно в расчетных моделях фотолиза озона для всей полосы Хартли берется единый квантовый выход, не зависящий от длины волны фотолитического излучения  $\lambda$ . Полученные в работе аппроксимации  $F_{a,v}$  позволили проинтегрировать квантовые выходы продуктов фотолиза озона в зависимости от длины волны излучения  $\lambda$  в рамках модели [2].

## 4. Обсуждения и выводы

При фотолизе озона в полосе Хартли (2) в синглетном канале наряду с молекулами  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  образуются атомы  $O(^1D)$ . Квантовый выход атомов  $O(^1D)$  равен суммарному квантовому выходу молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  по всем колебательным числам  $v$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по квантовым выходам атомов  $O(^1D)$ , взятые из обзора [9] для  $\lambda = 230 \div 310$  нм. Кроме того, представлены экспериментальные данные из обзора [10] по квантовым выходам атомов  $O(^1D)$  для интервала  $\lambda = 193 \div 230$  нм. Вертикальными линиями обозначен

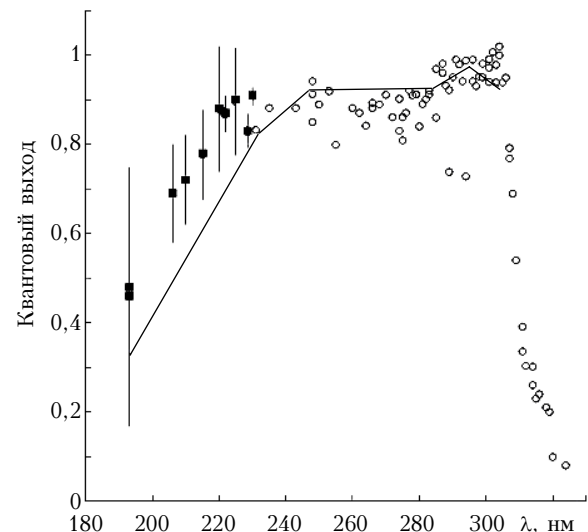


Рис. 3. Экспериментальные данные по квантовым выходам атомов  $O(^1D)$ : квадраты – вместе со значениями погрешностей [9], круги – [10]; суммарный квантовый выход молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , рассчитанный по аппроксимационным формулам, – линия

интервал ошибок. Аномально высокая погрешность этих экспериментальных данных связана с тем, что систематических измерений в этой области не проводилось. Для сравнения на рис. 3 представлен также суммарный квантовый выход молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , рассчитанный по аппроксимационным формулам (14).

Аналитические формулы для описания квантовых выходов  $F_{a,v}$ , предложенные в данной статье, не являются полиномиальной интерполяцией экспериментальных данных, поэтому можно ставить задачу экстраполяции значений  $F_{a,v}$  в интервал длин волн ( $\lambda \leq 230$  нм). Такая экстраполяция, как видно из рис. 3, лежит вблизи экспериментальных данных в районе  $\lambda = 193 \div 230$  нм [10]. Причем экстраполированные значения суммарного квантового выхода молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  имеют ту же самую зависимость от длины волны, что и экспериментальные значения. Это нам представляется позитивным, хотя и неожиданным результатом, что является подтверждением правильности выбора аппроксимации (14). Отметим, что суммарный квантовый выход молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  на этом графике нормирован на квантовый выход синглетного канала фотолиза озона в полосе Хартли в интервале длин волн  $\lambda = 230 \div 305$  нм.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-05-65318).

1. *Mlynczak M.G., Solomon S.C., Zaras D.S.* An updated model for  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  concentrations in the mesosphere and lower mesosphere and implications for remote sensing of ozone at  $1.27 \mu\text{m}$  // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 10. P. 18639–18648.
2. *Янковский В.А., Мануйлова Р.О.* Новая самосогласованная модель дневных эмиссий  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Delta_g^+)$  в средней атмосфере. Восстановление вертикального

профиля озона из измеренных профилей интенсивности этих эмиссий // *Оптика атмосф. и океана.* 2003. Т. 16. № 7. С. 582–586.

3. *Svanberg M., Pettersson J.B.C., Murtagh D.* Ozone photodissociation in the Hartley band: A statistical description of the ground state decomposition channel  $O_2(X) + O(^3P)$  // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. N 22. P. 8887–8896.
4. *Sparks R.K., Carlson L.R., Snobatake K., Kowalczyk M.L., Lee Y.T.* Ozone photolysis: A determination of the electronic and vibrational state distributions of primary products // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. N 2. P. 1401–1402.
5. *Valentini J.J., Gerrity D.P., Phillips D.L., Nieh J.-C., Tabor K.D.* CARS spectroscopy of  $O_2(a^1\Delta_g)$  from the Hartley band photodissociation of  $O_3$ : Dynamics of the dissociation // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 12. P. 6745–6756.
6. *Thelen M.-A., Gejo T., Harrison J.A., Huber J.R.* Photodissociation of ozone in the Hartley band: Fluctuation of the vibrational state distribution in the  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  fragment // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. N 18. P. 7946–7955.
7. *Dylewski S.M., Geiser J.D., Houston P.L.* The energy distribution, angular distribution, and alignment of the  $O(^1D_2)$  fragment from the photodissociation of ozone between 235 and 305 nm // *J. Chem. Phys.* 2001. V 115. N 16. P. 7460–7473.
8. *Qu Z.-W., Zhu H., Grebenshchikov S.Yu., Schinke R.* The photodissociation of ozone in the Hartley band: A theoretical analysis // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. N 7. Article: 074305.
9. *Michelsen H.A., Salawitch R.J., Wennberg P.O., Anderson J.G.* Production of  $O(^1D)$  from photolysis of  $O_3$  // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. N 20. P. 2227–2230.
10. *Nishida S., Taketani F., Takahashi K., Matsumi Y.* Quantum yield for  $O(^1D)$  production from ozone photolysis in the wavelength range of 193–225 nm // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. N 14. P. 2710–2714.

*V.A. Yankovsky, V.A. Kuleshova. Photodissociation of ozone in the Hartley band. Analytical description of  $O_2(a^1\Delta_g, v = 0 \div 3)$  quantum yields depending on the wavelength.*

In the modern photochemical model of dissociation of ozone in the Hartley band [Yankovsky V.A., Manylova R.O. // *Optics of the Atmosphere and Ocean.* 2003. V. 16. N 7. P. 582–586] it is necessary to take into account formation of metastable electronic-excited molecules of oxygen  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  with a high level of vibrational excitation.

In this paper it is offered the analytical approximation for quantum yields of electronic-vibrationally excited molecules  $O_2(a^1\Delta_g, v = 0 \div 3)$  in photolysis of ozone in the Hartley band which depends on the wave length  $\lambda$  of a quantum. The analytical formula for all quantum yields of electronic-vibrationally excited molecules  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  is derived. This formula depends on a threshold of formation of the proper vibrational level of molecule  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  and from an energy of a quantum. The obtained formula good agrees with known experimental data.