

## СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.196

И.М. Сизова

## ФОТОДИССОЦИАЦИЯ И РЕКОМБИНАЦИЯ МОЛЕКУЛ ОЗОНА

В обзоре суммированы экспериментальные и теоретические исследования до 1992 г. включительно по процессам УФ-диссоциации и рекомбинации одного из важнейших малых газов атмосферы – молекул озона. Рассмотрены вопросы квантовых выходов различных каналов диссоциации и энергетических состояний продуктов распада, а также роль рекомбинационно-диссоционных процессов в аномальном обогащении  $O_3$  тяжелыми изотопами, наблюдаемом в последние 10–15 лет как в лабораторных, так и в атмосферных условиях.

Молекула  $O_3$  является важным объектом исследований из-за ее роли в атмосфере и в силу особенностей свойств, представляющих общий интерес. В последние десятилетия изучению озона уделяется много внимания и получены интересные результаты, породившие новые направления исследований. Поэтому представляется актуальным собрать имеющуюся информацию о свойствах  $O_3$ . В [1–3] нами уже был сделан обзор литературы до 1992 года по электронной структуре и спектрам поглощения  $O_3$  от ближнего ИК (энергия диссоциации основного состояния) до дальнего УФ (ионизационные потенциалы (ИП)  $O_3$ ). Но там не были затронуты вопросы распада  $O_3$  в УФ-области, наиболее интересной для изучения. Как выяснилось в последние 10–15 лет, и обратная реакция рекомбинации  $O_3$  обладает рядом специфических и до конца не понятых особенностей, свойственных не только  $O_3$ . Ниже дан обзор литературы до 1992 г., касающейся рекомбинационно-диссоционных процессов в газообразном озоне.

## 1. Фотодиссоциация озона в УФ-области

Энергия распада озона равна 1,05 эВ ( $\lambda = 1181$  нм), поэтому поглощая свет в ближнем ИК и короче  $O_3$  преддиссоциирует или диссоциирует на  $O + O_2$  в разных состояниях в зависимости от  $\lambda$ , а за пределами первых ИП ( $\lambda < 100$  нм) – и на более сложные продукты, включая ионы  $O$ ,  $O_2$  и  $O_3$ . До 310 нм ( $\sim 4$  эВ) у  $O_3$  нет разрешенных каналов распада на электронно-возбужденные продукты, и они не наблюдались экспериментально: в видимой полосе Шапной (620–540 нм) осколки  $O_3$  с единичным квантовым выходом образуются в основных состояниях, хотя и с неравновесным колебательно-вращательным распределением. Обзор на эту тему дан в [2].

Начиная с полосы Гартли ( $\lambda < 310$  нм) – основной атмосферной полосы поглощения, осколки  $O_3$  частично образуются в электронном возбуждении. Спектры поглощения  $O_3$  в УФ подробно описаны в [3]; ниже приведены данные по квантовым выходам различных каналов фотодиссоциации и колебательно-вращательно-поступательному распределению продуктов.

1.1. Квантовые выходы продуктов фотодиссоциации  $O_3$  в УФ

Исследование квантовых выходов каналов фотораспада и энергетических состояний продуктов представляет и практический и теоретический интерес. Полосе Гартли (310–220 нм) в этом плане уделено особое внимание в силу одновременно важности процесса ( $O_3$  здесь главный природный источник возбужденных атомов  $O(^1D)$ ), наличия подходящих источников излучения (лазеров) и относительной простоты молекулы, допускающей разработку теоретических моделей, в том числе и *ab initio*.

Из-за пересечения верхней потенциальной поверхности полосы Гартли  $1^1B_2$  с отталкивательной поверхностью  $R$  (см. рис. 3 в [3]) распад  $O_3$  в полосе происходит по двум разрешенным каналам – возбужденному  $O^* + O_2^*$  (с квантовым выходом  $\phi^*$ ) и невозбужденному  $O + O_2$  ( $\phi = 1 - \phi^*$ ) с границей на границе полос Гартли и Геггинса при  $\lambda \approx 308$ –310 нм (для краткости здесь и далее введены обозначения электронных состояний  $O$  и  $O_2$ :  $O \equiv O(^3P)$ ,  $O^* \equiv O(^1D)$ ,  $O^{**} \equiv O(^1S)$ ,  $O_2 \equiv O_2(X^3\Sigma_g^-)$ ,  $O_2^* \equiv O_2(a^1\Delta_g)$ ,  $O_2^{**} \equiv O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ; квантовые выходы каналов или от-

дельных продуктов, кроме упомянутых, поясняются в квадратных скобках –  $\phi[\dots]$ ). В более длинноволновом диапазоне энергетически допустимо образование  $O^*$  и  $O_2^*$  по отдельности (см. табл. 1 в [1]), однако каналы эти запрещены по спину и в экспериментах достоверно не зафиксированы. Пока в литературе нет строгих расчетов  $\phi^*$ , т.к. для этого необходимо решение динамической задачи с учетом взаимодействия всех пересекающихся поверхностей. Экспериментальные данные о  $\phi^*$  от видимого диапазона до дальнего УФ (полосы Шапнюи, Геггинса, Гартли и до первых ИП), а также немногие сведения о выходах других каналов представлены на рис. 1 и в табл. 1 (отдельные данные, в частности для граничного  $\lambda = 313$  нм, не вошедшие в таблицы и графики, приведены в [9,10,17]). На рис. 1,а и в табл. 1,а приведены данные относительных измерений  $\phi^*$ , а на рис. 1,б и в табл. 1,б – абсолютных.

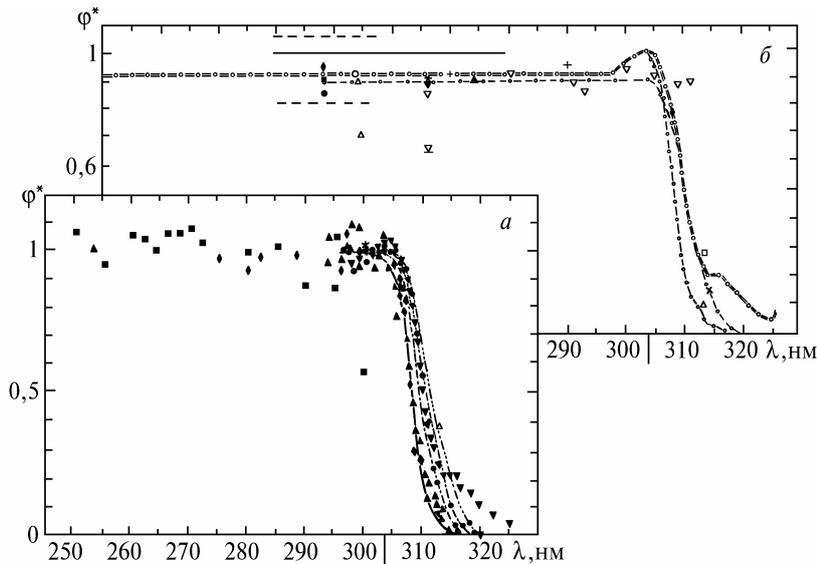


Рис. 1. Экспериментальные и теоретические данные по квантовому выходу  $\phi^*[O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)]$  при фотодиссоциации  $O_3$  в полосе Гартли. Относительные измерения (а):  $\Delta$  – 87.5 К, 1966 г., [4] (нормировано на 1 при  $\lambda < 300$  нм);  $\blacklozenge$  – 235 К, 1973/74 г. [5] (нормировано на среднее для  $\lambda = 270$ –300 нм);  $\bullet$  – 298 К, 1977 г. [13] (нормировано на 1 при  $\lambda = 304$  нм); — — — — — 230 К; — — — — — 263 К; — — — — — 298 К; — — — — — 320 К, 1977 г., [10] (нормировано на среднее для  $\lambda = 300$  нм);  $\blacktriangle$  – 298 К, 1977 г. [12] (нормировано на среднее для  $\lambda < 300$  нм);  $\blacksquare$  – 296 К, 1978 г. [14] (нормировано на среднее для  $\lambda < 300$  нм);  $\blacktriangledown$  – 298 К, 1980 г. [15] (нормировано на 1 при  $\lambda = 300$  нм. Абсолютные значения (б) (стрелкой указан энергетический порог по расчетам [38] – 304 нм):  $\Delta$  – 296 К, 1970/71 г. [16]; — — — — — 293 К, 1975 г. [17];  $\blacktriangle$  – 300 К, 1978 г. [19]; — — — — — 1979 г. [20];  $\bullet$  – 1980 г. [21];  $\blacktriangledown$  – 1980 г. [23];  $\times$  – 300 К, 1980 г. [24]; \* – 1980 г. [25]; — — — — — 1980 г. [22];  $\blacksquare$  – 298 К, 1982 г. [27]; + – 1982 г. [28];  $\circ$  – 298 К, 1983 г. [29];  $\blacklozenge$  – 1983 г. [31]; — — — — — 230 К, — — — — — 298 К, 1987 г. [32];  $\nabla$  – для  $^{32}O_2^*$ ,  $\nabla$  для  $^{16}O^{18}O^*$ , 1987 г. [34]; — — — — — 200–300 К, 1989 г. [36]

Видно, что  $\phi^*$  в полосе Гартли при  $\lambda < 300$  нм плавно зависит от  $\lambda$  (почти константа  $\sim 0,8$ – $0,9$ ; в обзоре [32] рекомендовано 0,92), резко падает на краю полосы вблизи порога 310 нм и при  $\lambda > 320$  нм, в полосах Геггинса, равно или очень близко нулю. Крутизна и положение спада  $\phi^*$  зависят от температуры [10], что говорит о роли колебательно-вращательных степеней свободы в динамике распада. О возможном плавном «хвосте»  $\phi^*(\lambda)$  при  $\lambda \geq 315$  нм, простирающемся до 325 нм, данные противоречивы. Он наблюдался в экспериментах [15,23,32] и не наблюдался в [10,13]. Расчеты, вообще говоря, подтверждают наличие «хвоста» [32,38], зависящего от температуры и связанного с колебаниями  $O_3$ , что существенно для верхней атмосферы  $\sim 100$  км, где возбуждение  $O_3$  выше равновесного. В [34] по КАРС-спектроскопии  $O_2^*$  при УФ-фотолизе  $O_3$  спад  $\phi^*$  не наблюдался вплоть до 311 нм ( $\phi[O_2^*] = 0,89 \pm 0,03$  для  $\lambda = 230$ –311 нм). Авторы объясняют это расхождение с остальными данным вкладом запрещенных каналов, наличие которых ими, однако, не исследовалось. В [34] также получена и обоснована изотопическая зависимость  $\phi^*$ .

Таблица 1а

Экспериментальная методика			Источник излучения; $\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	T, К	Квантовые выходы других продуктов $\phi[M]$
Год ссылки	Метод измерения, примечания	Измеряемый продукт				
1966 [4]	Контроль давления и $O_3$ по поглощению; расчет по фотохимической модели; даны таблицы и графики от давления		ртутная лампа; 253,7 и 313,3	собственная ширина линий	87,5 (жидкий Ar)	
1970/71 [5, 6]	Эмиссия $O_2^* \rightarrow O_2$	$O_2^*$	253,7			$\phi[O_2^{**}] \leq 0,05$
	Эмиссия $O_2^{**} \rightarrow O_2$	$O_2^{**}$				
1971 [7]	Эмиссия $O_2^{**} \rightarrow O_2$	$O_2^{**}$	240–265			$\frac{\phi[O_2^{**}]}{\phi[O^*]} \leq 0,05$
	Эмиссия $O^* \rightarrow O_2$	$O^*$				
1973/74 [8]	Измерение квантового выхода в цепочке реакций; дан только график	$O^*$	ртутная лампа 275–334	1,6	235	
1975/78 [9-11]	Измерение хемилюминесценции $NO_2^*$ в цепочке реакций; в [11] дана подгоночная формула $\phi^*(\lambda, T)$	$O^*$	ксеноновая лампа 295–320	3,5	230; 263; 298; 320	
1977 [12]	Измерение хемилюминесценции $NO_2^*$ в цепочке реакций	$O^*$	импульсный dye-лазер Chromatix CMX-4 с удвоением; 293–316,5	0,15	298	
1977 [13]	Измерение хемилюминесценции $NO_2^*$ в цепочке реакций	$O^*$	импульсный dye-лазер на 6Ж с удвоением в KDP; 295–320	0,1	298	
1978 [14]	Измерение хемилюминесценции $NO_2^*$ в цепочке реакций; показано, что $\phi^* = \text{const} \pm 7\%$	$O^*$	импульсный dye-лазер с удвоением в родамине В; 250–300	0,8	296	$O_2^{**}$ не наблюдался
1980 [15]	Измерение хемилюминесценции $NO_2^*$ в цепочке реакций	$O^*$	импульсный dye-лазер Chromatix CMX-4 с удвоением; 297,5–325	0,15	298	

Таблица 1б

Экспериментальная методика			Источник излучения; $\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	T, К	Квантовый выход канала $O^* + O_2^*$	Квантовые выходы других продуктов $\phi[M]$
Год ссылки	Метод измерения,	Измеряемый продукт					
1970/71 [16]	Контроль давления и $O_3$ по поглощению; расчет по фотохимической модели; эмиссия $O_2^* \rightarrow O_2$	$O_2^*$ и $O^*$	ртутная лампа с фильтрами	248; 254; 289/292; 297/303	296	0,9 $\pm$ 0,2 в He и Ar; 0,7 $\pm$ 0,2 в $N_2$	$\phi[O_2^*, O_2^{**}] = 1,0 \pm 0,1$ $\phi[O_2^{**}] \leq 0,1$
				313			
				334			
1975 [17]	Контроль давления и $O_3$ по поглощению; измерение квантового выхода $N_2$ в цепочке реакций	$O^*$	лампа с химическим фильтром	313 (<1)	293 258 221	0,29 $\pm$ 0,04 0,22 $\pm$ 0,04 0,11 $\pm$ 0,04	
1978 [18]	Резонансное поглощение O на $\lambda = 130,2; 130,5$ и 130,6 нм	O	KrF-лазер	248		0,99 $\pm$ 0,01	

Экспериментальная методика			Источник излучения	$\Delta\lambda$ , нм	T, К	Квантовый выход канала $O^* + O_2^*$	Квантовые выходы других продуктов $\phi[M]$
Год ссылки	Метод измерения,	Измеряемый продукт					
1978 [19]	Измерение хемионизации SmO; времяпролетная регистрация кинетической энергии	$O^*$ и O	дye-лазер Chromatix CMX-4 с удвоением и без него	270–300	300	0,9 (274 нм) < 1 (276–300 нм)	
				600	300		
1979 [20]	Масс-спектрокопическая регистрация $^{16}O^{18}O$	$^{18}O^*$	ртутная лампа с фильтрами $Cl_2$ и $NiSO_4-CoSO_4$	230–280		1,00±0,05 для $^{54}O_3$	
1980 [21]	Резонансное поглощение O на $\lambda = 130,2; 130,5$ и 130,6 нм	O	KrF-лазер	248		0,85±0,02	
1980 [22]	Резонансное поглощение на 144,2; 148,6 и 126,3 нм; резонансная флуоресценция O на ~ 130 нм; расчет по фотохимической модели	$O_2^*$ и O	лампа	240–257		1,06±0,31; 0,82±0,55	
1980 [23]	Резонансная флуоресценция O на ~ 130 нм;	O	4-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	266		0,88±0,02	
1980 [24]	Масс-спектрокопическая регистрация NO <sub>2</sub> в цепочке реакций	$O^*$	2-я гармоника dye-лазера	314,5 (~ 0,18)	300	0,15±0,07	
1980 [25]	Времяпролетная регистрация кинетической энергии	O <sub>2</sub>	4-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	266		~ 0,9	
1980 [26]	Эмиссия XeO*→XeO; контроль O <sub>3</sub> по поглощению; расчет по фотохимической модели	$O^{**}$	синхронное излучение от Standford SPEAR	170–240 через 2,5			$\phi[O^{**}] < 0,001$
1982 [27]			KRF-лазер	248	298	0,907±0,028	
1982 [28]				270		0,92±0,03	
				290		0,95±0,02	
1983 [29]	Расчет по фотохимической модели		Ртутная лампа с монохроматором	253,7 (10)	298	0,92±0,04;	
1983 [30]	КАРС-спектроскопия O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	2-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	532 (~0,006)	300	≤ 0,02–0,03	
	КАРС-спектроскопия O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	O <sub>2</sub> <sup>*</sup>		578±2 (~0,03)	300	≤ 0,02–0,03	
1983 [31]	Резонансная флуоресценция O на ~ 130 нм	O	KrF-лазер	248		0,94±0,01	
			XeCl-лазер	308		0,79±0,02	
1987 [32]	Анализ литературных данных			210–325,5	230 298	дана таблица дана таблица	
1987 [33]	Анализ литературных данных			< 310		0,85±0,09	
1987 [34]	КАРС-спектроскопия $^{32}O_2^*$ и $^{16}O^{18}O^*$	O <sub>2</sub> <sup>*</sup>	2-я гармоника dye-лазера и смещение частот YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера и dye-лазера	17 линий в диапазоне 230–311 (0,001–0,002)	~ 300	дана таблица для 8 линий (см. рис. 1); в среднем 0,89±0,03; при 266 нм $\phi^*[^{34}O_2^*]   \frac{3}{4}\phi^*[^{32}O_2^*]   0,64$	$\phi [O+O_2^*]   0, O_2^{**}$ не измерялось

Экспериментальная методика			Источник излучения	$\Delta\lambda$ , нм	T, К	Квантовый выход канала $O^* + O_2^*$	Квантовые выходы других продуктов $\phi[M]$
Год ссылки	Метод измерения,	Измеряемый продукт					
1987 [35]	КАРС-спектроскопия $O_2$	$O_2$	двух-лазер с накачкой YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазером	9 линий в диапазоне 560–638	300	< 0,005	
CODATA 1989 [36]	Анализ литературных данных; использована формула $\phi^*(\lambda = 300\text{--}320 \text{ нм}, T)$ из [11] с множителем 0,9			248–300	200–300	0,9±0,1	$\phi [O^*+O_2^*] + \phi [O+O_2] = 1,00$
				300–320	298	дана таблица	
1991 [37]	Резонансная флуоресценция O на $\lambda = 130,2; 130,5$ и $130,6$ нм	O	ArF-лазер	193	298±3	$\phi^*[O^*] = 0,46\pm 0,29$ или $0,75\pm 0,44$	$\phi [O+O^*] = 1,20\pm 0,15$ (т.е. в 12% реакции образовано 3 O), $\phi [O] = 0,57\pm 0,14$ , $\phi [O_2^*] = 0,50\pm 0,38$
	Расчет по фотохимической модели	$O^*$	KrCl-лазер	222	298±3	0,872±0,042	$\phi [O] = 0,134\pm 0,015$ , $\phi [O_2^*] \leq 0,03$

Расчеты  $\phi^*$  в полосе Гартли (295–320 нм, 230–320 К [10]; 305–322 нм, 235 и 298 К и 313 нм, 200–320 К [38]) на основе пороговых с линейной ступенькой моделей распада по возбужденному каналу с участием колебательно-вращательных [38] (ступенька на интервале  $\Delta E = 600 \text{ см}^{-1}$ ) и только вращательных [10] ( $\Delta E \approx 800 \text{ см}^{-1}$ ) степеней свободы лишь в общем аппроксимируют спад  $\phi^*$ . Остающееся отличие от эксперимента (зависимость  $\phi^*$  от T и  $\phi^* < 1$  при  $\lambda < 300$  нм) говорит о роли взаимодействия электронных, колебательных и вращательных движений. Да и сам уровень порога зависит от способа расчета  $\phi^*$  [10]. В [24] наблюдалось увеличение  $\phi^*$  в несколько раз в области 259–315 нм при возбуждении мод  $\nu_{1,3}$  озона  $CO_2$ -лазером, однако при этом измерялось произведение сечения на  $\phi^*$ , и выделить  $\phi^*$  и его связь с колебанием  $O_3$  не представляется возможным.

В итоге имеющиеся пока экспериментальные данные по  $\phi^*$  разрознены, обладают невысокой точностью и не отражают всей зависимости от  $\lambda$  и T, что не позволяет строить более строгие модели. Предложенное в [11] по экспериментальным данным [10] (согласованное с ними в пределах 1%) эмпирическое выражение для  $\phi^*(\lambda, T)$  в полосах Гартли и Геггинса в диапазоне 295–320 нм при 230–320 К

$$\phi^*(\lambda, T) = A(\tau) \arctg [B(\tau) (\lambda - \lambda_0(\tau))] + C(\tau), \quad (1)$$

«обрезанное» по уровням  $0 \leq \phi^* \leq 1$ , где  $\tau = T - 230$  К,

$$A(\tau) = 0,369 + 2,85 \cdot 10^{-4} \tau + 1,28 \cdot 10^{-5} \tau^2 + 2,57 \cdot 10^{-8} \tau^3,$$

$$B(\tau) [\text{в нм}^{-1}] = -0,575 + 5,59 \cdot 10^{-3} \tau - 1,439 \cdot 10^{-5} \tau^2 - 3,27 \cdot 10^{-8} \tau^3,$$

$$C(\tau) = 0,518 + 9,87 \cdot 10^{-4} \tau - 3,94 \cdot 10^{-5} \tau^2 + 3,91 \cdot 10^{-7} \tau^3$$

$\lambda_0(\tau) [\text{в нм}] = 308,20 + 4,4871 \cdot 10^{-2} \tau + 6,9380 \cdot 10^{-5} \tau^2 - 2,5452 \cdot 10^{-6} \tau^3$ , кроме «хвоста», хорошо согласующееся с рекомендованными в [32] значениями, нуждается в обосновании.

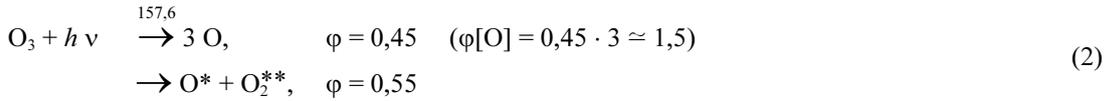
Энергетически в полосах Гартли–Геггинса возможно образование  $O^*$  и  $O_2^*$  кроме  $O^* + O_2^*$  и по другим каналам, запрещенным по спину и потому маловероятным, а также образование  $O^{**}$  и  $O_2^{**}$  (см. табл. 1 в [1]). Кроме упомянутых косвенных соображений в [34] и соображений о несоответствии  $\phi [O^*]$  и  $\phi [O_2^*]$  при  $\lambda < 310$  нм в [33], прямых работ по оценке вклада таких каналов мало, и все они свидетельствуют в пользу подавляющего доминирования канала  $O^* + O_2^*$ . В [5–7,16] по наблюдениям эмиссии переходов  $O_2^{**} \rightarrow O_2$  (762 нм),  $O_2^* \rightarrow O_2$  (1270 нм)

и  $O^* \rightarrow O$  (630 нм) показано, что вероятность образования  $O_2^{**}$  при  $\lambda \leq 253,7$  нм [5,6,16] и отношение  $\varphi[O_2^{**}]/\varphi[O^*]$  при  $\lambda = 240-265$  нм [7] не выше 5% (порог спиново-запрещенного канала  $O_2^{**} + O - 460$  нм, разрешенного  $O_2^{**} + O^* - 260$  нм). В [14] также показано отсутствие  $O_2^{**}$  при  $250 \leq \lambda \leq 300$  нм. Обоснование авторами [34] их аномально высокого подхода  $\varphi[O_2^*]$  при  $\lambda = 308-311$  нм (рис. 1,б) наличием большого выхода  $\varphi[O + O_2^{**}]$  на этих частотах ( $\approx 0,56$  при  $\lambda = 311$  нм) вряд ли можно считать чем-то большим, чем спорной гипотезой.

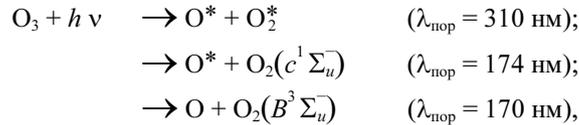
Добавим, что приведенные на рис. 1 и в табл. 1 данные по  $\varphi^*$  получены путем регистрации не только  $O^*$  [7, 8, 10-17, 19, 24, 31] и  $O_2^*$  [5, 6, 16, 30, 34], но и  $O_2$  [25, 30, 35] и  $O$  [18, 19, 21-23]. Соответствие их друг другу говорит в пользу правильности выбора механизма распада. Хотя в [15] и предполагалось, что «хвост»  $\varphi^*$  при  $\lambda > 312$  нм свидетельствует о возможности спиново-запрещенного канала  $O_2 + O^*$  с порогом  $\sim 410$  нм, доказательств этого не проводилось. В [39] отмечено, что неравенство  $\varphi[O^*] < 1$  при  $\lambda < 310$  нм установлено точнее, чем  $\varphi[O_2^*] < 1$  при тех же  $\lambda$ , и здесь возможен вклад запрещенных переходов типа  $O_3(X) \rightarrow O_3(2^3B_1)$ , дающих  $\varphi[O_2^*] > \varphi[O^*]$ , однако количественно это не доказывалось.

За пределами полосы Гартли при  $\lambda < 200$  нм появляется разрешенный канал распада  $O_3$  с образованием  $O^{**}$  (порог 234 нм по запрещенному и 196 нм по разрешенному каналам), однако и здесь  $O^{**}$  не наблюдался; в частности,  $\varphi[O^{**}]$  составляет  $< 0,1\%$  для  $\lambda = 170-240$  нм [26] и  $< 3\%$  от выхода  $O^{**}$  при диссоциации  $N_2O$  на атмосферной  $L_\alpha$ -линии 121,6 нм [40].

Измерения выходов других нейтральных продуктов в вакуумном УФ разрознены и не дают общего представления о картине. Например, в [41] получено, что при  $\lambda = 157,6$  нм ( $F_2$ -лазер)  $\varphi[O] = 1,5$ ;  $\varphi[O^*] = 0,55$  и  $\varphi[O_2^{**}(v=0-6)] = 0,5$  ( $\varphi[v=0] = \varphi[v=1] = 0,10 \pm 0,03$ ;  $\varphi[v=2] = 0,09 \pm 0,03$ ;  $\varphi[v=3] = 0,08 \pm 0,025$ ;  $\varphi[v=4] = 0,06 \pm 0,02$ ;  $\varphi[v=5] = 0,04 \pm 0,015$ ;  $\varphi[v=6] = 0,03 \pm 0,015$ ; возможно,  $\varphi[v > 6] \neq 0$ ), что согласуется со схемой распада  $O_3$ :



Поскольку получено, что  $\varphi[O^*] = 0,55 > \varphi[O_2^{**}(v=0-6)] = 0,5$ , то либо часть  $O_2^{**}$  образуется на уровнях  $v$  выше 6, либо срабатывают другие каналы:



хотя эмиссию соответствующих частиц наблюдать не удалось. В [41] вообще впервые наблюдалось образование  $O_2^{**}$  при фотодиссоциации  $O_3$ .

Качественно близкие к [41] данные получены и в [37], где измерялись выходы  $O$ ,  $O^*$  и, косвенно,  $O_2^{**}$  на длинах волн 193 нм (AgF-лазер) и 222 нм (KrCl-лазер). На 222 нм результаты близки к данным в полосе Гартли при  $\lambda < 310$  нм:  $\varphi[O^*] = 0,872 \pm 0,042$ ,  $\varphi[O] = 0,134 \pm 0,015$  (т.е.  $\varphi[O^*, O] \approx 1$ ) и  $\varphi[O_2^{**}] \leq 3\%$ ; а на длине волны 193 нм – к данным [42] для 157,6 нм:  $\varphi[O^*] = 0,46 \pm 0,29$  (по менее точной методике  $0,75 \pm 0,44$ ),  $\varphi[O] = 0,57 \pm 0,14$ ,  $\varphi[O_2^{**}] = 0,50 \pm 0,38$  и суммарный выход  $\varphi[O^*, O] = 1,2 \pm 0,15$ , т.е. больше 1. Все это в целом согласуется со схемой (2) с несколько отличными числами:  $\varphi[O^* + O_2^{**}] \approx 50\%$ , лишь в  $\approx 12\%$  случаев образование 3-х атомов  $O$ , а остальные  $\approx 40\%$  соответствуют, по-видимому, каналу невозбужденных продуктов и  $O^* + O_2^*$ . В отношении образования сразу трех атомов  $O$  авторы [37], как и [41], придерживаются гипотезы двухступенчатой, а не прямой схемы  $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2 \rightarrow 3O$ , где вторая ступень происходит вследствие избытка внутренней энергии  $O_2$ . Иными словами, данные [37,41] для  $\lambda < 200$  нм можно трактовать так, что с уменьшением  $\lambda$  в УФ падает выход  $O^* + O_2^*$ , появляется  $O^* + O_2^{**}$  (порог 260 нм) и возрастает выход  $O + O_2$ , причем в последнем растет доля  $O_2$  с большой внутренней энергией, достаточной для бесстолкновительного распада на атомы (двухступенчатый распад  $O_3$  на  $3O$ ). Но, конечно, для полной картины в вакуумном УФ нужны эксперименты для более чем трех длин волн.

Таблица 2

$\lambda$ , нм, источник излучения	Метод измерения, год, ссылка	$O_2(^3\Sigma_g^-) \equiv O_2$		$O_2(^1\Delta_g) \equiv O_2^*$		Поступательная энергия, $E$	
		Колебательные состояния $v$	Вращательные состояния $J$	Колебательные состояния $v$	Вращательные состояния $J$	$O(^3P)$	$O(^1D)$
270–300 дие-лазер Chromatix CMX-4	Измерение химиионизации SmO и времяпролетная регистрация кинетической энергии 1978 [9]	равномерно $v = 1-10$		все допустимые $v$ ; даны графики распределений для $\lambda = 271; 274; 290$ и $302,5$ нм	для $\lambda = 302$ нм энергия соответствует классическому разлету 2-х частиц равных импульсов	$2/3$ всей энергии с угловым распределением $f(v) \approx  A + \cos^2 v $	$2/3$ всей энергии с $f(v) \approx  A + \cos^2 v $
240–257	Резонансные флуоресценция O (~130 нм) и поглощение на 126,3; 144,2 и 148,6 нм; расчет по фотохимической модели 1980 [22]			$40 \pm 15\%$ $O_2^*$ с $v = 0; 60 \pm 20\%$ – $v = 1-3$			
266 4-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	Времяпролетная регистрация кинетической энергии 1980 [25]	широкий диапазон $v$		все допустимые $v$ ; $v = 0/1/2/3 = 5/7/24/12/7$	для $v = 0$ около 17% всей энергии содержится во вращении		
266 4-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера Moletron MY34-20	Резонансная флуоресценция $O_3(^1B_2)$ ; регистрация O методом многофотонной ионизации 1982 [44]	наблюдение резонансного комбинационного рассеяния; порядка $10^{-6}$ молекул не диссоциируют, а флуоресцируют в колебательное состояние ( $l \neq 2m$ ) основного электронного состояния $O_3(X)$					
266 4-я гармоника YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	КАРС-спектроскопия $O_2^*$ 1983 [44]			$v = 0-3$	$N(J_{\text{неч}}) \approx 0,6$ $N(J_{\text{чет}}) \approx 0,75$ ( $v = 0$ ) и $\approx 0,75$ ( $v = 1$ ) $v = 2$ и $3$ не разрешены		
17 линий в диапазоне 230–311 2-я гармоника дие-лазера и смещение частот дие-лазера и YAG:Nd <sup>3+</sup> -лазера	КАРС-спектроскопия $^{16}O^*$ и $O_2^*$ 1987 [34]	спектр наблюдать не удалось из-за распределения по большому числу колебательно-вращательного состояния		все допустимые $v$ : от $v = 0$ для 311 нм до $v = 0-7$ для 230 нм с максимумами при $v = 0$ ; распределение почти не зависит от $\lambda$ и соответствует адиабатической колебательной модели	$\Delta J_{\text{нвнм}} \Delta J_{\text{тепл}}^{300\text{K}} \approx 18$ ; $J_{\text{max}}$ велики (36 при $v = 0$ и $\lambda = 240$ нм) и падают с ростом $v$ ; подавление нечетных $J$ в $^{32}O_2^*$ , но не в $^{34}O_2^*$ ; распределение соответствует модели одиночного вращательного состояния		> 75% всей выделяющейся энергии
266,23±0,08 2-я гармоника дие-лазера Lambda Physik FL-2002	Регистрация O времяпролетной техникой и методом многофотонной ионизации 1990 [39]	$v = 12$ ; наблюдались $v \leq 23$ , хотя энергетически возможны $v$ до 29	на основе расчетов [47] считалось, что $T_{\text{вращ}} = 4 \cdot 10^3$ К			угловое распределение с параметром анизотропии $\beta = 0,7 \pm 0,1$ ; нестатистическое распределение $O(^3P)$ по $J = 0, 1, 2$	

$\lambda$ , нм, источник излучения	Метод измерения, год, ссылка	$O_2(^3\Sigma_g^-) \equiv O_2$		$O_2(^1\Delta_g) \equiv O_2^*$		Поступательная энергия, $E$	
		Колебательные состояния $v$	Вращательные состояния $J$	Колебательные состояния $v$	Вращательные состояния $J$	$O(^3P)$	$O(^1D)$
248 KrF-лазер Lamonic EX-510	лазерно-индуцированная флуоресценция $O_2(v=9; 12 \text{ и } 15)$ 1993 [45]	регистировались только $v=9; 12$ и 15	узкие распределения с пиками: для $v=9$ –  14,5% от кинетической энергии ( $J=45$ ); для $v=12$ –  15,5%; для $v=15$ –  14,7%				

### 1.2. Энергетические состояния фотофрагментов

Знание состояний продуктов распада важно и для понимания механизма распада и для нахождения квантовых выходов и сечений. Экспериментальные данные в полосе Гартли приведены в табл. 2, аналогичной табл. 2 в [2] для полосы Шапшюи. Из них видно, что фотофрагменты распределены неравновесно по колебаниям и вращению и большая часть выделяющейся при распаде  $O_3$  энергии (> 75%) идет в их поступательную энергию [34].

В своей первой работе по КАРС-спектроскопии фотофрагментов озона [44] Валентини показал, что при  $\lambda = 266$  нм в осколочных молекулах  $^{32}O_2^*$  четные вращательные квантовые числа возбуждены сильнее нечетных. Из симметрии состояний следует, что для  $O_2^*$  разрешены все  $J$ , а для  $O_2$  – лишь нечетные. Однако это не объясняет неравномерности возбуждения  $J$  в  $^{32}O_2^*$ , т.к. согласно неопубликованным оценкам Пака (Р.Т. Pask, ссылка в [44]), даже если при фотолизе озона  $O_2^*$  (которых ~90%) отделятся лишь с четными  $J$ , а  $O_2$  (~10%) – с нечетными, в процессе разлета молекул все  $J$  у  $O_2^*$  должны перемешаться. Позднее, также из бесстолкновительных КАРС-спектров  $O_2^*$  при фотолизе  $O_3$  в 17 линиях диапазона 230–311 нм и анализа их изотопического эффекта при разбавлении 1:1  $^{16}O$  изотопами  $^{18}O$  [34], Валентини объяснил подавление  $J$  в [34,44] ограничениями по симметрии не продуктов, а процесса распада, пересечения поверхностей. Правила отбора по симметрии [34] допускают переход от канала  $O_2^* + O^*$  к  $O_2 + O$ , т.е. пересечение поверхностей  $^1B_2$  и  $R$  (см. рис. 3 в [3]), лишь для нечетных  $J$ -состояний в симметричных молекулах  $^{32}O_2^*$  и для любых  $J$  в несимметричных  $^{16}O^{18}O^*$ , что и дает подавление нечетных  $J$  в  $^{32}O_2^*$  и отсутствие его в  $^{16}O^{18}O^*$ . Авторы [34] исследовали возможный вклад в подавление нечетных  $J$  преимущественного образования  $\Delta^+$  по сравнению с  $\Delta^-$  компонентом  $\Lambda$ -дублета  $O_2^*$ , которое могло бы быть при фотодиссоциации  $O_3$ , как в других молекулах [34], и которое также накладывает ограничение на  $J$  ( $\Delta^+$  имеет только четные  $J$ , а  $\Delta^-$  – нечетные по тем же законам симметрии, что и пересечение  $^1B_2$  и  $R$ ). Однако качественное изменение распределения  $J$  при переходе к изотопам для  $\Lambda$ -дублета иное, чем вследствие пересечения поверхностей, что и позволило сделать вывод об отсутствии в [34] влияния  $\Lambda$ -дублета на подавление нечетных  $J$ . Таким образом, из различной симметрии изотопов  $O_3$  следует изотопическая селективность пересечения поверхностей и должна наблюдаться изотопическая зависимость  $\phi : \phi$  асимметричных молекул  $^{16}O^{17,18}O$  в 2 раза больше, чем симметричных  $^{32,36}O_2$ , что и наблюдалось в [130].

Важность пересечения поверхностей для динамики распада  $O_3$  следует и из [46], где по одноканальной модели без пересечения для  $\lambda = 266$  нм рассчитано распределение колебательно-вращательной энергии в  $O_2^*$ , которое даже качественно не соответствует [25] (дает экстремум для  $v = 1$ ), хотя расчетные спектры поглощения хорошо аппроксимируют реальные.

В [34] было получено и качественно объяснено неравновесное колебательно-вращательное распределение  $O_2^*$  в полосе Гартли. Колебательное распределение почти не зависит от  $\lambda$  в диапазоне 230–311 нм и включает все энергетически допустимые  $v$  для данного  $\lambda$  с резким максимумом при  $v = 0$ . Оно объясняется авторами с помощью модели «адиабатического колебательного перехода» и обусловлено близостью длин связи атомов  $O$  в  $O_3$  ( $R = 1,271 \text{ \AA}$ ) и  $O_2^*$  ( $R = 1,215 \text{ \AA}$ ). Распределение [34] по  $v$  хорошо согласуется с распределением, полученным в [25] другим методом для  $\lambda = 266$  нм.

Вращательное распределение  $O_2^*$  в [34] помимо подавления нечетных  $J$  имеет еще и ярко выраженную неравновесность. Практически сохраняя ширину теплового при 300 К ( $\Delta J_{\text{HWHM}}^{\text{теп}} \approx 18$ ,

$\Delta J_{\text{тепл}}^{300\text{K}} \approx 14$ ), оно в отличие от него концентрируется у весьма больших значений  $J$  (например,  $J = 36$  для  $\lambda = 240$  нм и  $\nu = 0$ ), которые уменьшаются с ростом  $\nu$  и  $\lambda$ . Такое распределение удовлетворительно объясняется авторами с помощью простой «модифицированной импульсивной вращательной модели» [47], учитывающей исходное вращение и сгибовое  $\nu_2$  колебание  $\text{O}_3$ . Смысл модели в том [45], что фотодиссоциация предполагается как результат мгновенного действия между фрагментами отталкивающей силы определенной ориентации, а вращательное распределение определяется законами сохранения энергии и импульса. Роль потенциальных поверхностей сводится к заданию направления действия упомянутой силы (не обязательно вдоль разрыва связи), а любое взаимодействие фрагментов при разлете игнорируется.

Колебательно-вращательное распределение  $\text{O}_2^*$  в [34] оказалось близко к распределению  $\text{O}_2$ , полученному также Валентини с помощью КАРС в видимой полосе Шаппюи ( $\lambda = 532\text{--}638$  нм) [30,35,48] (см. [2]) и объясненному в рамках тех же моделей, а также к вращательному распределению  $\text{O}_2$  в полосе Гартли, полученному позднее в [45] методом лазерно-индуцированной флуоресценции  $\text{O}_2(\nu'' = 9, 12 \text{ и } 15)$ . Авторы [45] для сравнения рассчитали свое вращательное распределение и с импульсивной, и с противоположной равновесной статистической моделью, получив в последнем случае и качественное, и количественное несоответствие эксперименту. Следует, правда, отметить, что импульсивная модель в [45] с учетом вращения и колебания  $\text{O}_3$ , дав хорошее согласие с вращательным, не дала согласия с угловым распределением, полученным в [39]. Трудно сказать, свидетельствует ли это о недостатках модели или о неправильности выбора конфигурации поверхности  $B^1A'$  (т.е.  $1^1B_2$  в симметрии  $C_s$ ), т.к. подбором ее параметров (причем не одним вариантом) можно добиться согласия и с вращательным, и с угловым распределениями одновременно.

### 1.3. Выводы

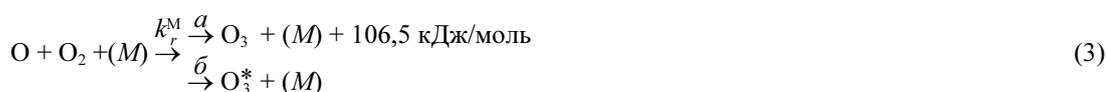
Распад  $\text{O}_3$  в полосе Гартли обусловлен пересечением (взаимодействием) 4-х электронных поверхностей – нижней  $X^1A_1$  и верхних  $1^1B_2$ ,  $2^1A_1$ , и отталкивательной  $R$ ; причем  $X^1A_1$  и  $R$  распадаются на  $\text{O} + \text{O}_2$ , а  $1^1B_2$  и  $2^1A_1$  – на  $\text{O}^* + \text{O}_2^*$ . Взаимодействие этих поверхностей определяет наличие 2-х каналов распада  $\text{O}_3$  с квантовым выходом возбужденного  $\phi^*$  в виде ступеньки  $\sim 0,8\text{--}0,9$  (в обзоре [32] рекомендовано 0,92) при  $\lambda < 300$  нм со спадом до нуля вблизи порога  $\sim 308\text{--}310$  нм или, возможно, с «хвостом» вплоть до 325 нм, зависящим от температуры и колебательного возбуждения  $\text{O}_3$ . Другие каналы распада практически не наблюдались [5–7, 14, 16, 26]. Исследования  $\phi^*$  и состояний продуктов распада (имеющих характерное неравновесное колебательно-вращательное распределение [19, 25, 34, 44, 45, 49]) указывают на сложный механизм распада, который нельзя описать адекватно, не учитывая пересечения поверхностей [10, 34, 38, 46], их симметрию и изотопическую зависимость  $\phi^*$ . Колебательно-вращательное распределение  $\text{O}_2^*$  в полосе Гартли оказалось близко к распределению  $\text{O}_2$ , полученному аналогичными методами в видимой полосе Шаппюи [30, 35, 48] и объясненному в рамках тех же моделей «модифицированного импульсивного вращения» [45, 47] и «колебательного адиабатического перехода» [34], а также к вращательному распределению  $\text{O}_2$  в полосе Гартли [45]. Более строгие модели  $\phi^*$  в настоящее время не разработаны, хотя предложены эмпирическая аналитическая формула (1) для  $\phi^*(\lambda, T)$  и удовлетворительные качественные объяснения экспериментальных данных.

В более коротковолновой области УФ ( $\lambda < 200$  нм) данные по квантовым выходам различных каналов получены лишь на трех длинах волн – 222, 193 и 157,6 нм и не дают возможности сделать обоснованные заключения. Состояния продуктов распада при  $\lambda < 200$  нм не исследовались.

## 2. Рекомбинация молекул озона

### 2.1. Скорость реакции

Реакция трехчастичной рекомбинации молекул озона



– основной источник  $O_3$  в атмосфере и в лабораториях. Через  $O_3^*$  обозначено нижнее или одно из нижних ( $1^3B_{1,2}, 1^3A_2, 2^1A_1$ ) электронно-возбужденных состояний. Малая добавка в образование  $O_3$  ионно-молекулярных реакций [32] и реакций электронно-возбужденных молекул может отчасти сказаться лишь в верхней атмосфере ( $\geq 100$  км), поэтому изучению реакции (3) уделяется большое внимание. Данные последних лет по  $k_r$  при низких давлениях ( $< 10$  атм), где она является реакцией 3-го порядка  $k_{r,0}$ , приведены в табл. 3 (более ранние данные можно найти в обзорах). В области высоких давлений  $k_r$  становится реакцией 2-го порядка  $k_{r,\infty}$ , зависящей от буферного газа и, возможно, от температуры. Например, при  $T = 200\text{--}300$  К и  $p \approx 200$  атм  $k_{r,\infty}^{N_2} = (2,8 \pm 1,5)_{10^{-12}} \text{ см}^3/\text{с}$  [50], а в [51] было получено  $k_{r,\infty}^{O_3} : k_{r,\infty}^{NO_3} : k_{r,\infty}^{NO_2} \approx 1:2:6$ .

В переходной области давлений при не очень высоких температурах, согласно теории, константа может быть представлена в виде выражения Линдемманна–Хиншелвуда, помноженного на фактор  $F$  [36]

$$k_r = k_{r,0} \frac{1}{1 + [M]/[M_c]} F, \quad (4)$$

где  $[M]$  – текущая концентрация  $M$ , а  $[M_c] = k_{r,\infty}/(k_{r,0}/[M])$  – концентрация в точке пересечения экстраполяционных зависимостей  $k_{r,0}$  и  $k_{r,\infty}$  от  $[M]$ . Параметр уширения  $F$  зависит от давления

$$\lg F \approx \lg F_c / (1 + \lg^2 ([M]/[M_c]))$$

и через  $F_c$  – от температуры. Температурная зависимость  $F_c$  согласно процедуре Трое [36] может быть приближенно представлена в виде

$$F_c = a \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T) + (1 - a) \exp(-T/T^{***}), \quad (5)$$

где обычно полагают  $a = 1$  и  $T^{**} = 4T^*$ . При этом второй член в правой части (5) дает малый вклад при комнатной температуре. Именно такое приближение предлагалось для  $F_c$  в обзоре CODATA 1982 г. [50]. Тогда для приведенной выше  $k_{r,\infty}^{N_2}$  в диапазоне 200–300 К [ $M_c$ ] (298 К)  $\approx 5_{10^{21}} \text{ см}^{-3}$ ,  $a = 1$ ,  $T^* = (1800 \pm 800)$  К и  $F_c(298 \text{ К}) = 0,85 \pm 0,10$ . В обзоре CODATA 1989 г. [36] для  $F_c$  при 200–300 К дана уже другая формула, также являющаяся приближением (5):  $F_c = \exp(-T/696)$ , т.е.  $T^* = 696$  К,  $a = 1$ , вторым членом в (5) пренебрегается, и  $F_c(298 \text{ К}) = 0,65 \pm 0,10$ .

В [52] зависимости  $k_r^{Ar, He, N_2}(p, T)$  были исследованы при температурах 85–373 К и давлениях 1–1000 атм. При малых  $T$   $k_r(p)$  дает загиб с ростом  $p$  в соответствии с (4), при больших  $T$  зависимость от  $p$  становится  $S$ -образной. Обсуждаются четыре механизма  $k_r$  при высоких давлениях (передача энергии, радикальный комплекс, рекомбинация в электронно-возбужденное состояние  $O_3$  и диффузионный механизм), конкуренция которых удовлетворительно объясняет наблюдаемые зависимости  $k_r(p, T)$ . Обсуждается также константа реакции в переходной области от газа жидкости.

При низких давлениях (см. табл. 3)  $O_3$ , образуемые в  $k_{r,a}$ , колебательно возбуждены. По [53] возбуждены не менее 80%  $O_3$ :  $\approx 20\%$  экзотермии реакции идет в колебания  $v_1$  и  $v_3$  ( $\bar{v}_1 \approx \bar{v}_3 \approx 0,8$ ;  $\bar{v}_{1,3} \approx 1,6$ ) и  $\approx 30\%$  – в  $v_2$  ( $\bar{v}_2 \approx 3,7 \pm 0,8$ ). По [54] мода  $v_1$  не возбуждается, а по [55] возбуждается в основном  $v_3$  (вплоть до  $v = 5$ ), слабо  $v_1$  (до  $v = 1$ ), а  $v_2$  не возбуждается. Согласно [53] в  $k_{r,6} O_3^*$  тоже возбуждены:  $\bar{v}_{1,3} \approx 0,011$ .

Под «комнатной» обычно понимается диапазон температур 293–308 К, чаще всего 298 К, которая и считалась таковой в табл. 3, если в графе « $T$ » не указана другая цифра. Температурные зависимости в табл. 3 даны либо в аррениусовском виде  $k = A \exp(-\Delta/T)$  с прочерком в графе « $n$ », либо в виде  $k = A(\Delta/T)^n$ , и тогда заполнены все колонки. В ряде случаев из обзоров [32, 36] приведены несколько различающихся констант.

Таблица 3

$M$	$A, \text{см}^6/\text{с}$	$\Delta, \text{K}$	$n$	$T, \text{K}$	$k_r$ при комнатной температуре, $\text{см}^6/\text{с}$	Год, ссылки
$k_{r,a}$						
$\text{O}_2^1$	$5,0 \cdot 10^{-37}$	2940	–	298 293–1000 298	$0,44 k_{r,a}(\text{O}_3)$ $2,6_{10}^{-41}$ $(0,42 \pm 0,08)k_r$	1983 [29] 1983 [56] 1987 [57]
$k_{r,b}$						
				298	$0,62 k_{r,b}(\text{O}_3)$ $(0,58 \pm 0,08)k_r$	1980 [58] 1987 [57]
$k_r$						
$\text{O}_3$	$4,6 \cdot 10^{-35}$	–1050	–		$1,56 \cdot 10^{-33}$	1979/80 [59, 60]
$\text{O}_3$	$1,43 \cdot 10^{-33}$ $4,65 \cdot 10^{-34}$	300 300	2,0 1	200–300 200–300	$2,27 k_r(\text{O}_2)$ $1,45 \cdot 10^{-33}$ $4,66 \cdot 10^{-34}$	1987 [32]
$\text{O}_2$	$(6,75 \pm 0,43) \cdot 10^{-35}$	–635±18	–	262–340	$5,69 \cdot 10^{-34}$	1979/80 [59, 60]
$\text{O}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,15 \cdot 10^{-34} \\ (6,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–345±60 300	– 1,25±0,2	219–368	$(6,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-34^2}$	1980 [61]
$\text{O}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} (6,40 \pm 0,60) \cdot 10^{-35} \\ (5,96 \pm 0,34) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–663±26 300	– 2,37±0,32	218–353	$(5,71 \pm 1,63) \cdot 10^{-34}$	1982 [62]
$\text{O}_2$				298	$6,07 \cdot 10^{-34}$	1983 [29]
$\text{O}_2$	$5,96 \cdot 10^{-34}$	300	2,37		$6,06 \cdot 10^{-34}$	1988 [63]
$\text{O}_2$	$6,2 \cdot 10^{-34}$	300	2,0±0,5	200–300	$6,2 \cdot 10^{(-34 \pm 0,1)}$	1989 [36]
$\text{O}$	$2,15 \cdot 10^{-34}$ $2,52 \cdot 10^{-34}$	–345 –1057	– –	200–300 200–300	$6,84 \cdot 10^{-34}$ $8,75 \cdot 10^{-33}$	1987 [32]
$\text{N}_2$	$(1,82 \pm 0,23) \cdot 10^{-35}$	–995±37	–	263–298	$5,13 \cdot 10^{-34}$	1979/80 [59, 60]
$\text{N}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,82 \cdot 10^{-35} \\ (6,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–575±60 300	– 2,0±0,5	219–368	$(6,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-34^2}$	1980 [61]
$\text{N}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} (5,04 \pm 1,52) \cdot 10^{-35} \\ (5,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–724±94 300	– 2,62±0,18	218–366	$(5,75 \pm 0,24) \cdot 10^{-34}$	1982 [62]
$\text{N}_2$				298	$0,39 k_r(\text{O}_3)$	1983 [29]
$\text{N}_2$					$0,9 k_r(\text{O}_2)$	1987 [57]
$\text{N}_2$	$5,70 \cdot 10^{-34}$	300	2,62		$5,80 \cdot 10^{-34}$	1988 [63]
$\text{N}_2$	$5,7 \cdot 10^{-34}$	300	2,8±0,5	200–300	$5,7 \cdot 10^{(-34 \pm 0,1)}$	1989 [36]
$\text{N}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,5 \cdot 10^{-34} \\ 5,2 \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	300 1000	2,6 1,3	100–400 700–900	$5,6 \cdot 10^{-34}$	1990 [52]
$\text{Ar}$	$(6,24 \pm 1,53) \cdot 10^{-35}$	–525±70	–	262–340	$3,63 \cdot 10^{-34}$	1979/80 [59,60]
$\text{Ar}$	$6,6 \cdot 10^{-35}$	–510±23	–	200–346	$3,65 \cdot 10^{-34}$	1980 [58]
$\text{Ar}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,30 \cdot 10^{-35} \\ (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–535±70 300	– 1,9±0,3	219–368	$(3,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-34^2}$	1980 [61]
$\text{Ar}$					$2,6 \cdot 10^{-34}$	1981 [65]
$\text{Ar}$	$\left\{ \begin{array}{l} (3,68 \pm 0,82) \cdot 10^{-35} \\ (3,81 \pm 0,28) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	–687±70 300	– 2,54±0,40	220–353	$(3,97 \pm 0,36) \cdot 10^{-34}$	1982 [62]
$\text{Ar}$	$\sim 2 \cdot 10^{-32}$			80		1987 [55]
$\text{Ar}$				298	$0,6 k_r(\text{O}_2)$	1987 [57]
$\text{Ar}$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,0 \cdot 10^{-33} \\ 4,5 \cdot 10^{-34} \\ 4,0 \cdot 10^{-35} \end{array} \right.$	100 300 1000	3,2 2,7 1,0	80–150 150–400 700–1000	$4,0 \cdot 10^{-34}$	1990 [52]
$\text{CO}_2$	$3 \cdot 10^{-32}$	–520	–		$1,72 \cdot 10^{-31}$	1979 [66]
$\text{CO}_2$					$(1,37-1,5) \cdot 10^{-33^3}$	1979 [20]
$\text{He}$				300	$2,83 \cdot 10^{-34}$	1981 [67]
$\text{He}$				298	$(3,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-34}$	1982 [62]
$\text{He}$					$0,34 k_r(\text{O}_3)$	1983 [29]
$\text{He}$	$3,48 \cdot 10^{-34}$	300	1,9	219–368	$3,5 \cdot 10^{-34}$	1984 [68]
$\text{He}$					$\approx 0,6 k_r(\text{O}_2, \text{N}_2)$	1987 [32]

<i>M</i>	<i>A</i> , см <sup>6</sup> /с	$\Delta$ , К	<i>n</i>	<i>T</i> , К	<i>k<sub>r</sub></i> при комнатной температуре, см <sup>6</sup> /с	Год, ссылки
He	$\left\{ \begin{array}{l} 7,2 \cdot 10^{-33} \\ 3,4 \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \\ 300 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,7 \\ 1,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100-200 \\ 200-1000 \end{array} \right.$	$3,4 \cdot 10^{-34}$	1990 [52]
SF <sub>6</sub>					$(2,12-2,17) k_r(O_3) = (2,25-3,4) \cdot 10^{-33}$	1983 [29]
Kr				298	$4,9 \cdot 10^{-34}$	1972 [64]
CO				298	$(4,42-6,7) \cdot 10^{-34}$	1972 [64]
N <sub>2</sub> O				298	$(0,88-1,5) \cdot 10^{-33}$	1972 [64]
H <sub>2</sub> O				298	$(6,0 \pm 5,5) \cdot 10^{-33}$	1972 [64]
CF <sub>4</sub>				298	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-33}$	1972 [64]
Воздух= =21%	$\left\{ \begin{array}{l} 1,07 \cdot 10^{-34} \\ (6,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -525 \pm 60 \\ 300 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 1,9 \pm 0,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 219-368 \end{array} \right.$	$6,2 \cdot 10^{-34}{}^2$	1980 [61]
O <sub>2</sub> +79%	$\left\{ \begin{array}{l} 5,15 \cdot 10^{-35} \\ (3,81 \pm 0,28) \cdot 10^{-34} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -635 \pm 52 \\ 300 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 2,54 \pm 0,40 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 220-353 \end{array} \right.$	$5,67 \cdot 10^{-34}$	1982 [62]
N <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-34}$	300	2,3	200-300	$6,1 \cdot 10^{-34}$	1987 [97]

<sup>1</sup> Теоретическое исследование реакции  $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2^*$ .

<sup>2</sup> Более точное аррениусовское представление зависимости от температуры.

<sup>3</sup> Константы даны для реакций изотопов  $^{16,18}O + ^{18}O^{18}O + M$  и  $^{16}O + ^{16}O^{18}O + M$ .

## 2.2. Изотопическое обогащение озона

В последнее десятилетие была выявлена новая особенность озонных сред – обогащение O<sub>3</sub> тяжелыми изотопами по сравнению и с природным составом и с массовыми поправками к нему. Аномальное содержание изотопов O<sub>3</sub> получило название «не-масса-зависящего» эффекта (NMD: non-mass-dependent) в отличие от обычного «масса-зависящего» (MD), объясняемого различием скоростей и колебательных функций распределения (частот) молекул разных масс. Отношение обогащений асимметричного и симметричного изотопов <sup>50</sup>O<sub>3</sub> также оказалось нестатистическим. Эффекты эти были обнаружены и в лаборатории, и в атмосфере и присущи не только O<sub>3</sub>, но и некоторым другим симметричным молекулам – CO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>.

Первое предсказание изотопного обогащения атмосферного озона в 1980 г. [69] оказалось несостоятельным и было раскритиковано в последующих работах [70–72]. Однако в том же году аномальный состав изотопов O<sub>3</sub> был обнаружен экспериментально в стратосфере [73], что стимулировало как дистанционные и контактные измерения в стратосфере [74–79], так и теоретические и лабораторные исследования [80–93].

Обычно обогащение описывают в  $\delta$ -терминах, выражающих в процентах (%) или в промилле (‰) отклонение изотопного состава пробы от стандарта

$$\delta^{17,18}O = \left( \frac{^{17,18}R_{\text{набл}}}{^{17,18}R_{\text{станд}}} - 1 \right) (\times 100\% \text{ или } \times 1000 \text{ ‰}),$$

где  $^{17,18}R = ^{17,18}O/^{16}O$ , или аналогичное соотношение для основного и редкого изотопов O<sub>3</sub>. Стандартное содержание изотопов кислорода в природе равно 0,204% <sup>18</sup>O и 0,0037% <sup>17</sup>O из всех O, что дает для наиболее распространенного изотопа озона-50 0,408% для асимметричного типа <sup>50</sup>O<sub>3,as</sub>  $\equiv$  <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O и 0,204% для симметричного <sup>50</sup>O<sub>3,s</sub>  $\equiv$  <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O из всех O<sub>3</sub> [42,78]. Согласно MD-эффекту должно иметь место соотношение

$$\delta^{17}O = 0,52 \delta^{18}O, \quad (6)$$

и, кроме того, статистически <sup>50</sup>O<sub>3,as</sub> и <sup>50</sup>O<sub>3,s</sub> должны в 2 раза превышать соответствующие величины симметричной модификации.

Результаты измерений высотных профилей  $\delta^{17,18}O$  для атмосферного озона представлены на рис. 2, а средние по высоте в стратосфере и лабораторные данные – в табл. 4. Стратосферное обогащение оказалось весьма большим – до 45% на высоте ~ 40 км и, кроме того, не наблюдались соотношения (6) и статистическое отношение асимметричных/симметричных изотопомеров

[76,78]. А степень обогащения в лабораториях при различных условиях образования  $O_3$  из  $O_2$ ,  $O_3$  и их смесей оказалась заметно ниже большинства стратосферных данных (5–14%), и причина расхождения до сих пор не ясна. Расчет атмосферных обогащений на основе лабораторных данных дает заниженные оценки [92], а отсутствие пока экспериментов параллельного измерения атмосферного обогащения *in situ* и в лабораторной обработке проб не позволяет прояснить вопрос об адекватности разных методик измерений.

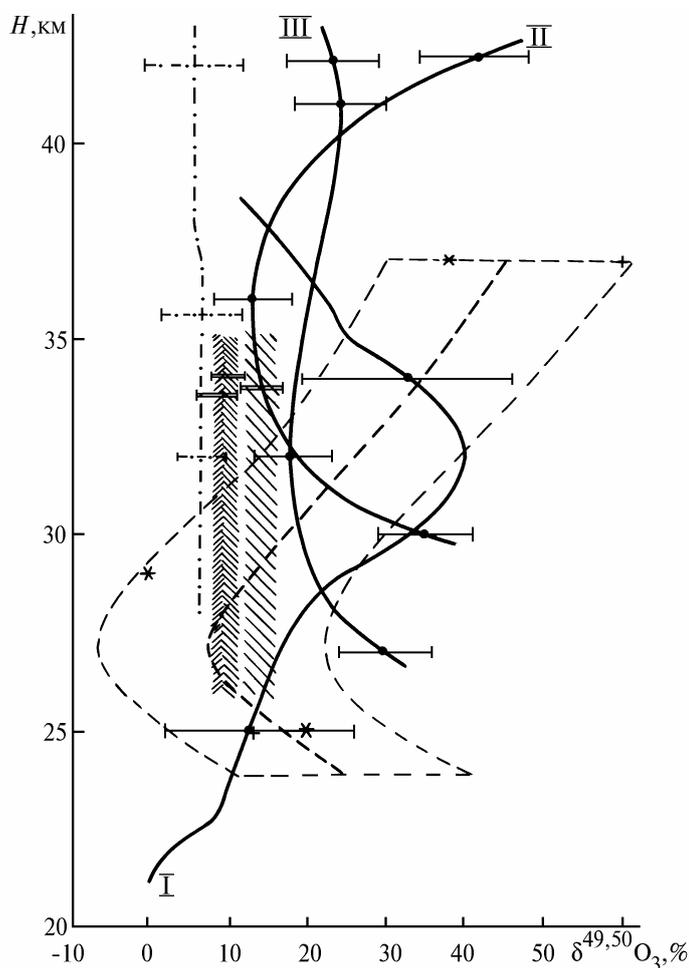


Рис. 2. Высотное распределение степени обогащения атмосферного озона тяжелыми изотопами. Часть рисунка воспроизведена из [76]. Сплошные линии – данные ночных (I–4 сент. 1980 г. [73]) и дневных (II–17 июня 1982 г. [74], III – 18 июля 1983 г. [74]) масс-спектроскопических измерений  $\delta^{50}O_3 \approx \delta^{49}O_3$  с аэростатов; штриховая жирная линия – данные измерений  $\delta^{50}O_3$  по тепловому ИК-излучению Солнца с аэростатов из [76] (+ –  $\delta^{50}O_{3,s}$ , \* –  $\delta^{50}O_{3,as}$ ); штрихпунктирная – данные измерений  $\delta^{50}O_{3,s} \approx \delta^{50}O_{3,as}$  по ИК-излучению из [77]; штриховка – данные лабораторной масс-спектроскопической обработки 6 аэростатных криогенных проб из [79] (редкая штриховка –  $\delta^{50}O_3$ , 1 полет; частая штриховка с наклоном влево –  $\delta^{49}O_3$ , 1 полет; частая штриховка с наклоном вправо –  $\delta^{50}O_3 \approx \delta^{49}O_3$  – 2–3 полеты)

В лабораторных опытах также наблюдались NMD-эффект и нестатистическое соотношение асимметричных/симметричных форм  $\delta^{50}O_3$  ( $\approx 4$  вместо 2 [94]). Вместо (6) практически  $\delta^{17}O \approx \delta^{18}O$ , причем  $m = \delta^{17}O/\delta^{18}O$ , так же как и  $\delta^{18}O$ , вообще говоря зависит от давления, температуры, начальных условий распада озона и т.д. Эксперименты по исследованию зависимости  $\delta^{18}O$  и  $m$  от  $T$  и  $p$  и их результаты приведены в табл. 5. В [92] сообщается об изучении обогащения всех изотопов  $O_3$  от  $^{49}O_3$  ( $^{17}O$ – $^{32}O_2$ ) до  $^{54}O_3$  в зависимости от  $p$ ,  $T$  и симметрии молекул.

Показано, что обогащение сильно зависит от симметрии ( $\delta^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O} \approx 21\%$ , в то время как  $\delta^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $\delta^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  оказались чуть ниже статистических значений).

Как уже говорилось, первоначальная фотодиссоционная теория обогащения  $\text{O}_3$  [69] не подтвердилась [70–72]. Лабораторные опыты в основном показали, что обогащение происходит не при распаде  $\text{O}_3$  или  $\text{O}_2$ , а на стадии рекомбинации. В этих опытах со смесями  $\text{O}_3/\text{O}_2$  с известным изотопным составом, которые диссоциируют по разным причинам в кинетически и во времени контролируемых условиях с последующей рекомбинацией  $\text{O}_3$  [88–92], с помощью кинетических моделей была выявлена роль различных элементарных процессов в изотопическом эффекте. Результаты приведены в табл. 6. По данным [90], реакция  $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$  не зависит от изотопного состава реагентов и не имеет отношения к обогащению  $\text{O}_3$ . В то же время и столкновительная диссоциация  $\text{O}_3 + M \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + M$ , и обратная ей рекомбинация – обе дают обогащение (соответственно  $\sim 5\%$  и до  $10\%$  в равной степени для  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ). Вывод этот любопытен по двум причинам. Во-первых, он противоречит общей статистической теории мономолекулярного распада (Трое, 1977) как в величине эффекта (много больше), так и в знаке (обогащение, а не обеднение). И во-вторых, т.к. противоположные реакции дают близкий изотопический эффект одного знака, то они термодинамически и статистически не обратны, т.е. не равновесны. Имеющиеся теории явления как раз и выделяют определяющую роль этой неравновесности в сочетании с квантомеханическими эффектами и симметрией.

Таблица 4

Эксперимент	В атмосфере			В лаборатории					
	[75] с земли	[78] с земли и аэростатов		[84]	[85]	[86]	[87]	[88]	[90]
H, км	весь слой озона	> 37	< 37						
$\delta^{50}\text{O}_{3,s}, \%$	5±7	16–20							
$\delta^{50}\text{O}_{3,as}, \%$	11±11	25–40							
$\delta^{50}\text{O}_3, \%$		20–33	0±20	~8–10	~8,5	~9–14	~9–12	~8	~5

Таблица 5

Эксперимент	[81]	[84]	[86]	[87]	[92]
T, К	$\approx 200$			127–360	
p	1–152 Торр (чистый $\text{O}_2$ )	19–423 Торр ( $\text{O}_2 + \text{He}$ )	1–30 Торр	0,8–0,87 атм (чистый $\text{O}_2$ )	5–1000 Торр
Исследуемые величины	$\delta^{18}\text{O}; m$	m	m	$\delta^{18}\text{O}; m$	$\delta^{49,54}\text{O}_3$
Результаты	при $p \geq 2$ Торр $m=1,01 \pm 0,02$ при $p = 1$ Торр $m = 0,720$	$m=0,99 \pm 0,01$	$m = 1$ при $p > 20$ Торр и уменьшается при $p < 20$ Торр вследствие гетерогенных процессов на стенках	$\delta^{18}\text{O} \approx 8,98\%$ при 0,8 атм, экспоненциально падает при 1–20 атм до $\approx 1,04\%$ при 35 атм и не меняется при $p \geq 56$ атм; отсутствие корреляции между уменьшением $k_r$ и $\delta^{18}\text{O}$ с ростом $p$ ; $m = 1$ с точностью 99%	$\delta^{50}\text{O}_3 \approx 10–12\%$ при $T=298\text{K}$ , $\approx -10\%$ при $T=250\text{K}$

Таблица 6

	Экспериментальные условия лабораторных экспериментов			Роль первичных процессов в [88–91]		
	Тепловой распад $\text{O}_3$ 20–30°C [91] 90–110°C [90]	Видимый фотолиз $\text{O}_3$ 532 нм [88, 90]	УФ-фотолиз $\text{O}_3$ 180–260 нм [91] 254 нм [90]	Фото-диссоциация $\text{O}_3$	Рекомбинация $\text{O}_3$	Столкновительная диссоциация $\text{O}_3$
$\delta^{17}\text{O}, \%$				–(1,5–2,2)	5–10	$\approx 5$
$\delta^{18}\text{O}, \%$				–(2,8–3,6)	5–10	$\approx 5$
m	$\approx 1$	$\approx 0,53$	$\approx 0,65$			

Большинство теорий обогащения и его аномалий исходят из реакции  $k_r$ . Наиболее удачная из них – модель Бейтса [93, 95], в которой сочетаются симметрия и конечность скорости рандомизации энергии промежуточного активированного комплекса при образовании  $O_3$ , а также присутствуют так называемые *flip*-процессы – перегруппировки изотопных атомов, когда крайний атом отрывается от центрального и привязывается к другому крайнему. Рекомбинацию и изотопный обмен по Бейтсу надо рассматривать в единой неравновесной реакционной цепочке. Если существуют несколько каналов образования и распада комплекса, то NMD-эффект имеет место, если сравнимы частоты рандомизации  $\nu_r$ , диссоциации  $\nu_d$  ( $\nu_d/\nu_r \geq 0,3$ ) и перегруппировки  $\nu_f$ . Имеющиеся эксперименты объясняются моделью [93] при соотношении этих частот  $\nu_f = \nu_d$ ;  $\nu_d = 1,6\nu_r$  и  $\nu_d \approx 2,8_{10}12 \text{ c}^{-1}$  при низком давлении  $\sim 1 \text{ атм}$  со слабой зависимостью от давления (возрастает в 1,21 раза при 10 атм и в 1,48 при 100 атм).

Много меньше уделено внимания выяснению роли в обогащении диссоциации  $O_3$ , возможно, тоже немалой, – см. табл. 7. Тут можно отметить, пожалуй, лишь работу Валентини [42], объясняющую в некотором смысле вклад в обогащение и рекомбинации, и диссоциации  $O_3$ . Идея в том, что при диссоциации равно обогащаются изотопами основное  $X^3\Sigma_g^-$  и обедняется первое метастабильное  $^1\Delta_g$  электронные состояния  $O_2$ , что и приводит к обогащению  $O_3$  при рекомбинации, т.к. в ней участвуют только  $O_2(X)$ .

Таблица 7

Авторы, ссылки, год	Объяснение NMD-эффекта	
	Модель	Результаты
Кауе ([71], 1986)	Динамическая статистическая модель Трое + реакции изотопического обмена в процессе рекомбинации $O_3$	Обогащение очень мало; противоположный знак
Heidenreich, Thiemens ([81], 1986)	Свойства симметрии $O_3$ + различие в стабильности промежуточных активированных комплексов изомеров $O_3$ в процессе рекомбинации	Нужный знак обогащения; согласно Бейтсу [93, 95], симметрия дает MD-эффект
Bates ([93, 95], 1988–1990)	Свойства симметрии $O_3$ + конечность скорости рандомизации энергии промежуточного энергетического комплекса + <i>flip</i> -процесс во время рекомбинации $O_3$	Объяснение NMD-эффекта, если $\nu_d \approx \nu_f$ ; $\nu_d \approx 1,6 \nu_r$ ; $\nu_d \approx 2,8_{10}12 \text{ c}^{-1}$ и слегка зависит от давления (на коэффициент 1,5 при $p = 1\text{--}100 \text{ атм}$ )
Valentini ([42], 1987)	Симметрия пересечения потенциальных электронных поверхностей $O_3$ в полосе Гартли; правила отбора в процессе неадиабатических реакций	Хорошее количественное объяснение всех экспериментальных особенностей [71, 80, 81]; объяснение обогащения и в реакции рекомбинации, и в термической диссоциации; необходимость дальнейшего развития модели для стратосферных условий

Модель Валентини исходит из данных колебательно-вращательного распределения кислорода в продуктах  $O_3$  в полосах Шапшо и Гартли, полученных бесстолкновительной КАРС-спектроскопией  $O_2$ ,  $O_2^*$  и их изотопов [30, 34, 35, 44, 48] (см. выше и [1–3]). В полосе Гартли, где  $O_3$  распадается на  $O+O_2$  и  $O^*+O_2^*$  с зависящим от изотопа квантовым выходом, в силу симметрии  $^{32}O_2$  и отсутствия ее у основных изотопов  $^{17,18}O^{16}O$  происходят равное NMD-обогащение  $O_2$  и обеднение  $O_2^*$  обоими изотопами из-за влияния симметрии на пересечение потенциальных поверхностей полосы – верхней  $1^1B_2$  с выходом  $O^* + O_2^*$  и отталкивательной  $R$  с выходом  $O + O_2$ . Автор [42] делает вывод о возможном существовании целого класса неадиабатических процессов, связанных с симметрией и пересечением поверхностей, приводящих к NMD-разделению изотопов, примером которого и является фотораспад  $O_3$ , а также, в силу взаимодействия тех же поверхностей, реакция тушения  $O_2^* + M \rightarrow O_2 + M$ . Со своей моделью Валентини рассчитал обогащение  $O_3$  в разряде  $O_2$  в опытах [80,81] и получил хорошее количественное согласие и соответствующие эксперименту зависимости от  $p$  и  $T$ . В модели учтены основные реакции, включая изотопический обмен. При низких давлениях ( $< 3 \text{ Торр}$ )

данные расчетов согласуются с эффектом противоположного знака в модели [71]. В стратосферных условиях модель Валентини, однако, не так удачна, поскольку в кислородно-азотной среде разделение изотопов между  $O_2^*$  и  $O_2$  диссипирует намного раньше, чем они могут быть связаны химическим процессом. Вероятно, тут задействованы механизмы более сложных цепочек с участием С–Н-циклов, что, возможно, и приводит к различию атмосферных и лабораторных обогащений.

В моделях Валентини и Бейтса существенно фигурируют процессы кислородного изотопного обмена, зачастую плохо известные, в связи с чем в [96] начаты исследование и уточнение их роли в обогащении.

Возможно, представленная здесь картина является неполной. Авторы [92], например, считают, что важную роль в обогащении могут играть нижние электронные состояния  $O_3$ , особенно  ${}^3B_2$ .

### 2.3. Выводы

Реакция  $k_r$  рекомбинации  $O_3$  кроме образования неравновесно возбужденных молекул обладает, по-видимому, еще и изотопической селективностью, т.е. ее скорость зависит от изотопного состава и симметрии образуемой молекулы. Эта зависимость такова, что состав образованных молекул не только отличен от изотопного состава  $O$ , но и не объясним ни разностью масс изотопов, ни статистическими свойствами симметрии.

NMD-обогащение  $O_3$  тяжелыми изотопами впервые было обнаружено в 1980 г. в стратосферных масс-спектроскопических измерениях с аэростатов [73], а затем многократно наблюдалось и в атмосфере [74–79], и в лаборатории [80–92]; причем в атмосфере  $\delta^{17,18}O$  достигало 45% на высоте  $\approx 40$  км, а в лабораториях оказалось заметно ниже – до 14%, и причина этого расхождения не ясна. В лабораторных опытах показано, что и обогащение, и отношение  $\delta^{17}O/\delta^{18}O$  зависят, вообще говоря, от условий опыта и способа распада  $O_3$  и  $O_2$  в исходной смеси [81, 84, 86–88, 90–92].

Попытки разделить вклады разных процессов в обогащение показали, что «обогащающими» являются реакция  $k_r$  и, возможно, обратная ей столкновительная диссоциация  $O_3$  [88–91]. Наиболее удачная модель для  $k_r$ , [93, 95] основана на симметрии, наличии *flip*-процесса и конечности скорости рандомизации энергии промежуточного активированного комплекса, сравнимой со скоростями его распада и *flip*-реакции. Интересна гипотеза Валентини [42] о том, что обогащение – результат влияния симметрии изотопов на пересечение потенциальных поверхностей  $O_3$  и правил отбора в неадиабатических процессах. Валентини удалось количественно объяснить ряд лабораторных данных [71, 80, 81], однако в атмосфере его модель требует включения каких-либо дополнительных реакционных цепочек.

Кроме озона изотопное обогащение наблюдалось еще в нескольких симметричных молекулах, а именно в  $CO_2$  и  $S_2F_{10}$ .

1. Сизова И. М. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 5. С. 503.
2. Сизова И. М. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 8. С. 927.
3. Сизова И. М. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 5. С. 577.
4. DeMore W. B., Raper O. F. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 5. P. 1780.
5. Gauthier M., Snelling D. R. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 5. P. 93.
6. Gauthier M., Snelling D. R. // J. Chem. Phys. 1971. N 54. P. 4317.
7. Gilpin R., Schiff H. I., Welge K. H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 1087.
8. Lin C.-L., DeMore W. B. // J. of Photoch. 1973/74. V. 2. P. 161.
9. Moortgat G. K., Warneck P. // Z. Naturforsch. 1975. V. 30a. P. 835.
10. Moortgat G. K., Kudzus E., Warneck P. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 2. 1977. V. 73. P. 1216.
11. Moortgat G. K., Kudzus E. // Geoph. Res. Lett. 1978. V. 5. N 3. P. 191.
12. Philen D. L., Watson R. T., Davis D. D. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. N 7. P. 3316.
13. Arnold I., Comes F. J., Moortgat G. K. // Chem. Phys. 1977. V. 24. P. 211.
14. Fairchild P. W., Lee E. K. C. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. N 1. P. 36.
15. Brock J. C., Watson R. T. // Chem. Phys. 1980. V. 46. P. 477.
16. Jones I. T. N., Wayne R. P. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1070. A319. P. 273; 1971. A321. P. 409.
17. Kuis S., Simonaitis R., Heicklen J. // J. Geoph. Res. 1975. V. 80. P. 28.
18. Amimoto S. T., Force A. P., Wiesenfeld J. R. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 60. N 1. P. 40.
19. Fairchild C. E., Stone E. J., Lawrence G. M. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 8. P. 3632.
20. Kajimoto O., Cvetanovic R. J. // Int. J. of Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 605.
21. Amimoto S. T., Force A. P., Wiesenfeld J. R., Young R. H. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 3. P. 1244.

22. Klais O., Laufer A.H., Kurylo M.J. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. N 6. P. 2696.
23. Brock J.C., Watson R.T. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 71. N 3. P. 371.
24. Zittel P.F., Little D.D. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. N 11. P. 5900.
25. Sparks R.K., Carlson L.R., Shobatake K. et al. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. N. 2. P. 1401.
26. Lee L.C., Black G., Sharpless R.L., Slange T.G. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. N 1. P. 256.
27. Wine P.H., Ravishankara A.R. // *Chem. Phys.* 1982. V. 69. N 3. P. 365.
28. Davenport J.E., FAA Technical Report EE-80-44-REV, Federal Aviation Administration, Office of Environment and Energy, Washington, DC. AD A117 502. 1982.
29. Cobos C., Castellano E., Schumacher H.J. // *J. of Photoch.* 1983. V. 21. P. 291.
30. Moore D.S., Bomse D.S., Valentini J.J. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. N 4. P. 1745.
31. Greenblatt G.D., Wiesenfeld J.R. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. N 12. P. 4924.
32. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1987. V. 16. N 4. P. 911.
33. Wayne R.P. // *Atm. Envir.* 1987. V. 21. N 4. P. 1683.
34. Valentini J.J., Gerrity D.P., Phillips D.L. et al. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 12. P. 6745.
35. Levene H.B., Nieh J.-C., Valentini J.J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 5. P. 2583.
36. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. V. 18. N 2. P. 881.
37. Turnipseed A.A., Vaghjiani G.L., Gierczak T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. N 5. P. 3244.
38. Adler-Golden S.M., Schweitzer E.L., Steinfeld J.I. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. N 5. P. 2201.
39. Kinugawa T., Sato T., Arikawa T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 5. P. 3289.
40. Ridley B.A., Atkinson R., Welge K.H. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 3878.
41. Taherian M.R., Slanger T.G. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. N 12. P. 6246.
42. Valentini J.J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 12. P. 6757.
43. Imre D.G., Kinsey J.L., Field R.W., Katayama D.H. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. N 14. P. 2564.
44. Valentini J.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 96. N 4. P. 395.
45. Daniels W.J., Wiesenfeld J.R. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 1. P. 321.
46. Sheppard M.G., Walker R.B. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. N 12. P. 7191.
47. Levene H.B., Valentini J.J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 5. P. 2594.
48. Valentini J.J., Moore D.S., Romse D.S. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 83. N 2. P. 217.
49. Jones W.M., Davidson N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 15. P. 2868.
50. Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. N 2. P. 327.
51. Hippler V.H., Troe J. // *Zeitsch. Electroch. Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 1971. V. 75. N 1. P. 27.
52. Hippler V.H., Rahn R., Troe J. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 9. P. 6560.
53. Von Rosenberg C.W., Jr., Trainor D.W. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. N 6. P. 2442; 1975. V. 63. N 12. P. 5348.
54. Kleindienst T., Burkholder J.B., Bair E.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 70. N 1. P. 117.
55. Rawlins W.T., Armstrong R.A., Caledonia G.E. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 9. P. 5202-5209.
56. Попович М.П., Филиппов Ю.В., Ткаченко С.Н. // *ВМУ. Химия.* 1983. Т. 24. N 6. С. 546.
57. Locker J.R., Joens J.A., Bair E.J. // *J. of Photoch.* 1987. V. 36. N 3. P. 235.
58. Kleindienst T., Locker J.R., Bair E.J. // *J. of Photoch.* 1980. V. 12. N 1. P. 67.
59. Arnold I., Comes F.J. // *Chem. Phys.* 1979. V. 42. P. 231.
60. Arnold I., Comes F.J. // *J. Mol. Struct.* 1980. V. 61. P. 243.
61. Klais O., Anderson P.G., Kurylo M.J. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1980. V. 12. N 7. P. 469.
62. Lin C.L., Leu M.T. // *Int. J. Chem. Kinet.* 1982. V. 14. N 4. P. 417.
63. Evans W.F., McDade I.C., Yuen J., Llewellyn E.J. // *Can. J. Phys.* 1988. V. 66. P. 941.
64. Huie R.E., Herron J.T., Davis D.D. // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. N 19. P. 2653.
65. Keto J.W., Hart C.F., Kuo C.-Y. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. N 8. P. 4433.
66. Krasnopolsky V.A., Parshev V.A. // *Planet. Space Sci.* 1979. V. 27. P. 113.
67. Burrows J.P., Cox R.A., Derwent R.G. // *J. of Photoch.* 1981. V. 16. P. 147.
68. Elsayed-Ali H.E., Miley G.H. // *IEEE J. of Quant. El.* 1984. QE20. N 8. P. 977.
69. Cicerone R.J., McCrumb J.L. // *Geoph. Res. Lett.* 1980. V. 7. P. 252.
70. Kaye J.A., Strobel D.F. // *J. Geoph. Res.* 1983. V. 88. P. 8447.
71. Kaye J.A. // *J. Geoph. Res.* 1986. V. 91. ND7. P. 7865.
72. Blake A.J., Gibson S.M., McCoy D.C. // *J. Geoph. Res.* 1984. V. 89. P. 7277.
73. Mauersberger K. // *Geoph. Res. Lett.* 1981. V. 8. P. 935.
74. Mauersberger K. // *Geoph. Res. Lett.* 1987. V. 14. N 1. P. 80.
75. Rinsland C.P., Davi V.M., Flaud J.-M. et al. // *J. Geoph. Res.* 1985. V. 90. P. 10719.
76. Abbas M.M., Guo J., Carli B. et al. // *J. Geoph. Res.* 1987. V. 92. ND11. P. 13231.
77. Carli B., Park J.H. // *J. Geoph. Res.* 1988. V. 93. ND4. P. 3851.
78. Goldman A., Murcray F.J., Murcray D.G. et al. // *J. Geoph. Res.* 1989. V. 94. ND6. P. 8467.
79. Schuler B., Morton J., Mauersberger K. // *Geoph. Res. Lett.* 1990. V. 17. N 9. P. 1295.
80. Heidenreich J.E., III, Thiemens M.H. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 78. P. 892.
81. Heidenreich J.E., III, Thiemens M.H. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. N 4. P. 2129.
82. Bains-Sahota S.K., Thiemens M.H. // *J. Phys. Chem.* 1987. N 91. P. 4370.
83. Sander R.K., Loree T.R., Rockwood S.D., Freund S.M. // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30. P. 150.
84. Thiemens M.H., Jackson T. // *Geoph. Res. Lett.* 1987. V. 14. N 6. P. 624.
85. Thiemens M.H., Jackson T. // *Geoph. Res. Lett.* 1988. V. 15. P. 639.
86. Thiemens M.H., Jackson T. // *Geoph. Res. Lett.* 1990. V. 17. N 6. P. 717.
87. Morton J., Barnes J., Schuler B. // *J. Geoph. Res.* 1990. V. 95. ND1. P. 901.
88. Wen J., Thiemens M.H. // *EOS Transact.* 1989. V. 70. N 43. P. 1034.

89. Wen J., Thiemens M.H. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. N 5. P. 416.
90. Wen J., Thiemens M.H. // J. Geoph. Res. 1991. V. 96. N D6. P. 10911.
91. Bhattacharya S.K., Thiemens M.H. // Geoph. Res. Lett. 1988. V. 15. N 1. P. 9.
92. Mauersberger K., Morton J., Schuler B. et al. "The enrichment in the isotopes of ozone: a clue to the ozone formation process". Quadr. ozone symp., June 4–13, 1992, Charlottesville, Virginia. Symp. Abstr.
93. Bates D.R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 3. P. 2158; N 12. P. 8739.
94. Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. N 2/3. P. 175.
95. Bates D.R. // Geoph. Res. Lett. 1988. V. 15. N 1. P. 13.
96. Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 189. N 6. P. 581.
97. N A S A Panel for DATA Evaluation, Chemical Kinetics and Photochemical DATA for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 8, DeMore W.B., Molina M.J., Sander S.P. et al. JPL Publ. 87–41 (1087).

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Москва

Поступила в редакцию  
17 октября 1994 г.

**I. M. Sizova. Photodissociation and Recombination of Ozone Molecules.**

The overview summarizes experimental and theoretical data compiled till 1992 on UV dissociation and recombination of the ozone molecules. The article presents the information on the quantum yields of different dissociation channels and the energy states of the products, as well as on the role of dissociation-recombination processes in the anomalous enrichment of O<sub>3</sub> by high isotopes, observed during the last 10–15 years both in laboratory and atmospheric conditions.