

Исследование поглощения комплексов кислорода, индуцированных столкновениями

ВАСИЛЬЧЕНКО С.С., СЕРДЮКОВ В.И., СИНИЦА Л.Н., ВОРОНИН Б.А.,
ПОЛОВЦЕВА Е.Р.

Институт оптики атмосферы СО РАН им. В.Е. Зуева, Россия.
sln@asd.iao.ru, serd49@mail.ru, boris@asd.iao.ru, elena@asd.iao.ru

Изучение слабосвязанных бинарных комплексов кислорода (O_2)₂ представляет интерес для атмосферных задач, так как эти молекулы являются достаточно стабильными и могут давать значительный вклад в поглощение солнечного излучения, особенно в ультрафиолетовой области [1]. Фотолиз молекул (O_2)₂ приводит к образованию в атмосфере дополнительного озона и атомов синглетного кислорода: $(O_2)_2 \Rightarrow O_3 + O$ [2], что оказывает большое влияние на фотобиологические процессы. На данный момент существует ряд экспериментальных и теоретических работ по исследованию физико-химических свойств бинарных комплексов кислорода [3-7], однако природа их еще недостаточно изучена.

Результаты измерений

В данной работе были проведены измерения общего содержания комплексов кислорода в атмосфере в районе г. Томска с использованием спектральной системы измерений газовых атмосферных компонент, разработанной в Институте оптики атмосферы [8]. Измерения проводились в рамках комплексного эксперимента. Для анализа общего содержания исследуемых газов в атмосфере использовалась спектроскопическая методика, основанная на наземных измерениях спектров поглощения солнечного излучения атмосферой. В работе [1] было показано, что в области 0,23—1,26 мкм находятся достаточно интенсивные полосы поглощения кислородосодержащих комплексов. В нашей работе спектры поглощения солнечного излучения были зарегистрированы в широком спектральном диапазоне 0,477—1,06 мкм со спектральным разрешением 0,01 см⁻¹ при различных солнечных зенитных углах. Для исследования были выбраны полосы поглощения комплексов (O_2)₂ с центрами $\lambda = 0,630$ мкм и $\lambda = 0,577$ мкм, а также полоса поглощения O_3 с центром $\lambda = 0,602$ мкм.

На рис.1 показаны экспериментальные спектры пропускания солнечного излучения комплексов (O_2)₂ и O_3 в исследуемой области, зарегистрированные 22 мая 2012 г. для различных солнечных зенитных углов. На рисунке видно, что со временем пропускание уменьшается из-за увеличения длины трассы, вследствие уменьшения солнечного угла.

Общее содержание в атмосферном столбе кислородных комплексов и озона определялось из подгонки модельных данных к экспериментальным данным методом наименьших квадратов. В качестве модели для (O_2)₂ были использованы экспериментальные сечения поглощения из работы [9].

Поглощение столкновительных комплексов кислорода в этой области происходит в результате электронных переходов с основного триплетного состояния молекул кислорода на возбужденное синглетное состояние.

В таблице 1 приведены ОС комплексов кислорода, время регистрации солнечных спектров, которые были выбраны для расчетов, температура и высота солнца над горизонтом для каждого измерения.

Одновременно с подгонкой экспериментальных данных для атмосферных комплексов (O_2)₂ осуществлялась подгонка для озона. Модельные экспериментальные сечения поглощения озона для полосы с центром 0,602 мкм были взяты из базы данных Spectra [10].

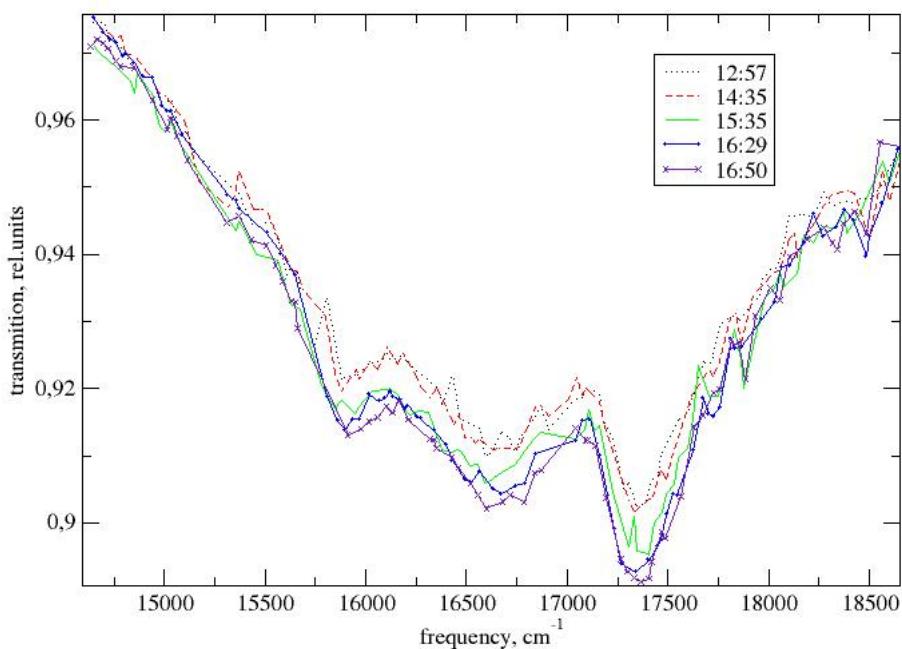


Рис. 1. Экспериментальные спектры пропускания комплексов $(O_2)_2$ и O_3 в области 15500-18500 cm^{-1} , зарегистрированные 22 мая 2012 г.

Таблица 1. Общее содержание и условия измерения спектров пропускания атмосферных комплексов $(O_2)_2$

Время измерений, чч: мм	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Высота солнца над горизонтом, град.	Общее содержание $(O_2)_2$, молекула $^2/\text{см}^5 \cdot 10^{43}$
9:30	16	35.15	1.64
9:41	16.3	36.59	1.53
10:04	16.5	39.53	1.86
12:24	18	52.65	1.41
14:00	18.5	53.05	1.48
14:42	19	50.61	1.53

Данные по общему содержанию озона, полученные в ходе подгонки к модельным данным сравнивались со спутниковые данными, что служило дополнительным критерием правильности определения ОС кислородных комплексов. В ходе расчета погрешности была проведена коррекция экспериментального спектра – при помощи программы OPUS из спектра были убраны линии поглощения солнечной атмосферой, что позволило уменьшить максимальную погрешность расчетов более чем в два раза.

На рис.2 показан временной ход ОС комплексов $(O_2)_2$ и озона, полученные в ходе наших расчетов, а также данные спутника OMI по ОС озона для 22 мая 2012 г.

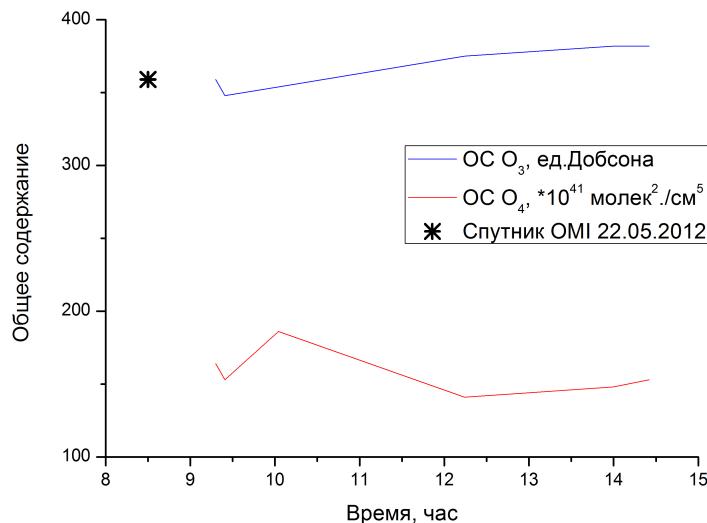


Рис. 2. ОС комплексов $(O_2)_2$ и озона, данные спутника OMI по ОС озона 22 мая 2012 г.

Наземные спектроскопические измерения с использованием Фурье-спектрометра высокого разрешения позволяют определить общие содержания атмосферных комплексов кислорода и озона с достаточно высокой точностью- 1-3% для озона и 10-15% для $(O_2)_2$, а также выявлять их дневные и сезонные вариации. Полученные данные могут быть использованы для задач спектроскопии и химии атмосферы.

Работа поддержана грантами РФФИ, программой ОФН РАН 3.9.

Литература

1. Розенберг Г.В., Татарский В.И., Дианов-Клоков В.И. Некоторые особенности распространения света в различных слоях атмосферы // Вестник Академии Наук СССР. -1970. -№ 2. -стр. 21-29.
2. Brown L., Vaida V. Photoreactivity of Oxygen Dimers in the Ultraviolet // J. Phys. Chem. -1996. -V. 100. -P. 7849-7853.
3. Aquilanti V., Ascenzi D., Bartolomei M., Cappelletti D. Molecular Beam Scattering of Aligned Oxygen Molecules. The Nature of the Bond in the O_2-O_2 Dimer // J. Am. Chem. Soc. 1999. -V. 121, P. 10794-10802.
4. Campargue A., Biennier L., Kachanov A., Jost R. Rotationally resolved absorption spectrum of the O_2 dimer in the visible range // Cem. Phys. Letter, -1998. -V. 288, -P. 734-742.

5. Long C.A., Ewing G.E. Spectroscopic investigation of van der Waals molecules. I. The infrared and visible spectra of $(O_2)_2$ // J. Chem. Phys. -1973. -V. 58. -№ 11. -P. 4824-4834.
6. Wittrock F., Oetjen H., Richter A., Fietkau S. Max-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Alesund-Radiativr transfer studies and their application. // Atmos. Chem. Phys. -2004. -V.4, -P. 955-966.
7. Pfeilsticker K., Erle F., Platt U. Absorption of Solar Radiation by Atmospheric O_4 // Journal of Atmospheric sciences. -1996. -V. 54. -P. 933-939.
8. Васильченко С.С., Сердюков В.И., Синица Л.Н. Спектральная система измерений газовых атмосферных компонентов с оптоволоконной следящей системой и некоторые результаты анализа атмосферных спектров // Оптика атмосферы и океана. -2012. -Т. 25. № 10. С. 920-925.
9. Naus H., Ubachs W. Visible absorption bands of the $(O_2)_2$ collision complex at pressures below 760 Torr // Applied Optics. -1999. -V. 38. -№ 15. -P. 423-428.
10. Электронный ресурс URL <http://smpo.iao.ru/>

Study of collision-induced oxygen complexes

Vasilchenko S.S., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Voronin B.A., Polovtseva E.R.

V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Russia

The $(O_2)^2$ molecular complexes play an important role in atmospheric chemistry and radiation transfer, however many properties of these atmospheric complexes are still far from being entirely understood. The authors present the results of investigation of collision-induced absorption of oxygen complexes $(O_2)^2$ by spectroscopic technique. The absorption of oxygen complexes $(O_2)^2$ were investigated by high resolution Fourier transform spectrometer (FTS) IFS-125M. The FTS is used for ground-based infrared solar absorption atmospheric measurements at the Zuev Institute of Atmospheric Optics SB RAS, Tomsk. The experimental system is equipped with a sun tracker that provides continuous solar tracking throughout the day. The FTS solar absorption spectra were recorded in the spectral range of 477-1060 nm with spectral resolutions of 0.01, 0.1, 1.0 and 10 cm^{-1} under clear-sky conditions. High-quality long term measurements have been applied to determine the collision-induced absorption. The spectral data obtained under various experimental conditions were analyzed. It was revealed, that for measurements along the path close to the horizon there are several strong oxygen dimers absorption bands with center at 1060, 630, 577 and 477 nm as well as O_3 absorption band centered at 602 nm that was confirmed by the experimental works. Our studies have detected a seasonal variability of atmospheric oxygen complex amount. In winter the continual absorption of O_4 species reaches 10-20 percent at 630 and 577 nm for a big solar zenith angles and 1-2 percent in summer for a small solar zenith angles. It is shown that oxygen dimers continual absorption at 577 nm might be up to 10 percent for slant optical path of 15 km, atmospheric pressure of 760 Torr, and room temperature. It is necessary to take into account oxygen dimers absorption to estimate realistic atmospheric concentration of O_3 . Error in measurement of atmospheric ozone concentration can reach 20 percent not considering the $(O_2)^2$ molecular complexes contribution to the observed absorption.

The work is partly supported by the Russian Fund for Basic Research Grants, RAS Program 3.9.