

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.196

И.М. Сизова

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОЗОНА. III. ОСНОВНОЙ УФ-СПЕКТР – ДАЛЬНИЙ УФ

Первые две части обзора, включающие общие сведения об электронных спектрах и уровнях и подробную информацию об энергетической области от границы диссоциации до ближнего УФ (полосы Геггинса), опубликованы в журнале <Оптика атмосферы и океана> за 1993 г. (N 5 и N 8) и далее в тексте цитируются как (Ч. I) и (Ч. II). Для удобства восприятия и преемственности частей обзора список литературы этой части вначале повторяет списки из (Ч. I, II), а затем дополнен новыми ссылками.

1. УФ-спектр поглощения в полосе Гартли 4,1–5,7 эВ (область V)

Римские цифры здесь соответствуют нумерации областей, на которые разбит приведенный на рис. 2 в (Ч. I) общий спектр поглощения озона от диссоциационного предела 1,05 эВ до ионизационного континуума 30 эВ.

Полоса Гартли (220–310 нм), открытая в 1881 году [2], – важнейшая полоса поглощения озона. Величина сечения здесь достигает абсолютного максимума: $1,1 \cdot 10^{-17}$ см² при $\lambda = 255,3$ нм. При $\lambda < 300$ нм O₃ является основным атмосферным поглотителем биологически вредного УФ-излучения Солнца, ослабляя в максимуме излучение в $\sim 10^6$ раз. Кроме того, диссоциация O₃ в полосе Гартли – главный природный источник химически активного возбужденного кислорода O(¹D). Поэтому с тех пор как прояснилась роль озона в атмосфере, большая часть работ посвящена исследованию именно полосы Гартли в четырех основных направлениях:

- теоретический расчет сечения поглощения;
- измерение сечения, его зависимости от температуры и состояния O₃;
- определение квантовых выходов возможных каналов диссоциации;
- определение энергетических состояний продуктов диссоциации.

Подробный обзор по двум последним пунктам будет опубликован отдельно. Здесь в выводах даны лишь основные результаты.

1.1. Измерение сечения поглощения

Перечень работ по измерению сечения поглощения в полосе Гартли приведен в табл. 1 в (Ч. II), сечение при комнатной температуре показано на рис. 1, а его зависимость от температуры – на рис. 2. Как видно из таблицы, температурная зависимость поглощения измерялась в [92, 93] (245–313 нм; 180–290 K), [107] (248,5 и 297,5 нм; 300–900 K), [109] (208–310 нм; 195–333 K), [111] (220–300 нм; 295–373 K), [114] (210–310 нм; 300–1050 K), [95–117] (200–310 нм; 200–300 K), [125] (185–310 нм; 226–298 K), [124] (253,65 нм; 195–351 K) и [116] (линии ртути; 195, 228 и 295 K). Из рис. 2 и из работ по УФ-поглощению неравновесно колебательно-возбужденного озона [102, 103, 114, 139] видно, что при $\lambda \approx 272$ –275 нм меняется знак изменения сечения с ростом температуры.

При $\lambda < 270$ нм зависимость спектра от температуры невелика (~ 1 % при изменении T от 300 до 200 K), в более длинноволновом крыле полосы эффект выражен сильнее. В [117] показано, что зависимость от температуры для $\lambda = 270$ –350 нм удовлетворительно аппроксимируется параболой, а в [125] приведены параметры подгонки под параболическую зависимость $\sigma(\lambda, T)$ от T в диапазоне 275–350 нм, усредненные по небольшим интервалам $\Delta\lambda \approx 5$ нм.

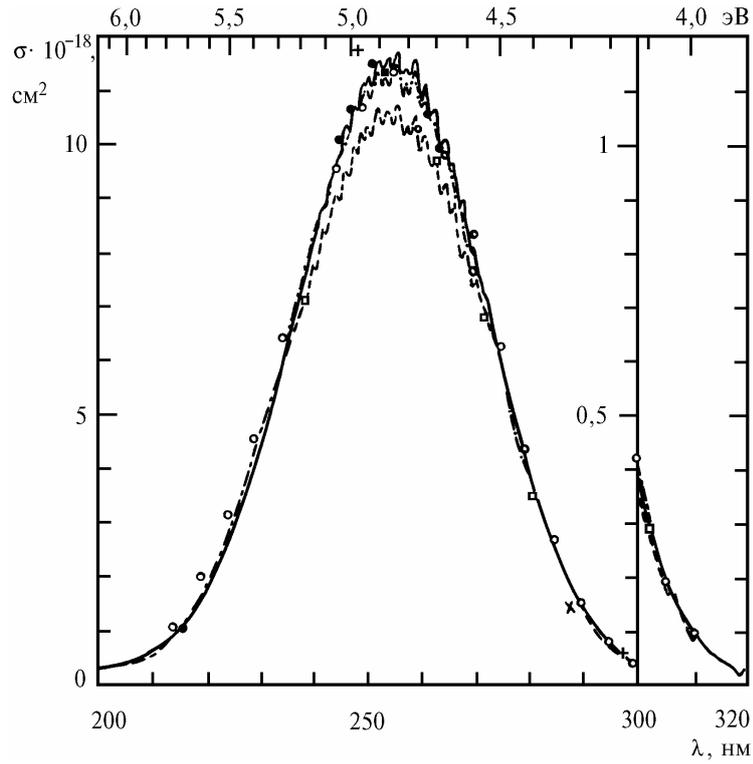
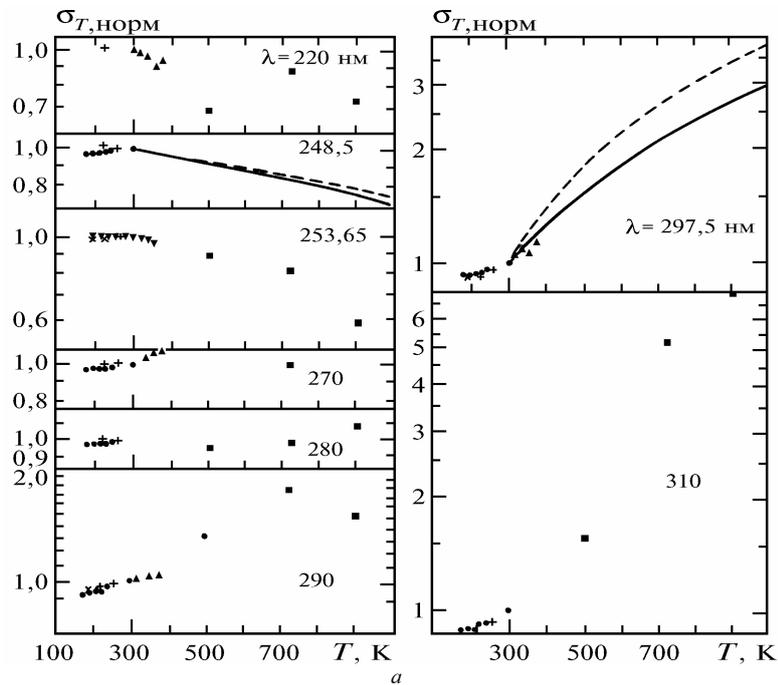


Рис. 1. Спектр поглощения озона в полосе Гартли при комнатной температуре: ---- — 300°K, 1953 г. [87, 91]; - - - - - 291°K, 1952/53 г. [92, 93]; × — 292–295 К, 1961 г. [94]; + — 298 К, 1962 г. [107]; • — ~ 300°K, 1964 г. [108]; ○ — 300°K, 1982 г. [114]; ■ — 297,5°K, 1986/87 г. [122, 124]; - - - - - 298°K, 1986 г. [125]; ■ — 295°K, 1988 г. [116]



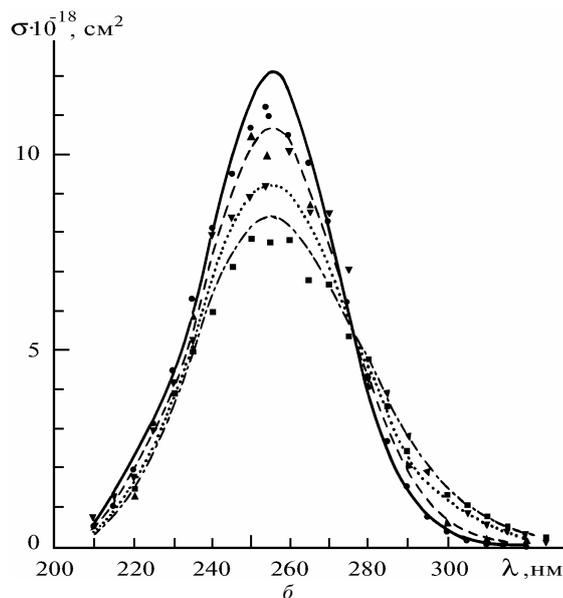


Рис. 2. Температурная зависимость сечения поглощения озона в полосе Гартли. а) Нормированные зависимости от температуры для некоторых длин волн: • – $\sigma_T / \sigma_{291^\circ\text{K}}$ [92–93]; --- $\sigma_T / \sigma_{298^\circ\text{K}}$ [107]; Δ – $\sigma_T / \sigma_{298^\circ\text{K}}$ [111];
 \blacksquare – $\lambda \neq 248,5$ и $297,5$ нм } $\sigma_T / \sigma_{300^\circ\text{K}}$ [114]; + – $\sigma_T / \sigma_{298^\circ\text{K}}$ [125]; ∇ – $\sigma_T / \sigma_{297,5^\circ\text{K}}$ [124]; \times – $\sigma_T / \sigma_{295^\circ\text{K}}$ [116];
 б) Зависимости от длины волны для разных температур из [114]: 300 К (— теория, • – эксперимент); 500 К (---- теория, Δ – эксперимент); 720 К (..... теория, ∇ – эксперимент); 900 К (----- теория, \blacksquare – эксперимент)

1.2. Идентификация электронного перехода

Расчеты *ab initio* показали [22, 41, 71, 72], что полоса Гартли соответствует дипольно-разрешенному переходу из основного электронного состояния X^1A_1 в состояние 1^1B_2 симметрии C_{2v} (или $3^1A'$ симметрии C_s , т.к. минимум энергии 1^1B_2 достигается при неодинаковых длинах боковых связей [22, 41, 60, 140]) с силой осциллятора $f \approx 0,1$ [см. табл. 3 в (Ч.1)].

Состояние 1^1B_2 является слабо (или не) связанным состоянием, а преддиссоциация O_3 обусловлена взаимодействием по крайней мере трех, не считая X^1A_1 , пересекающихся поверхностей – 1^1B_2 , 2^1A_1 и R , которые вдоль координаты диссоциации ν_3 (в геометрии C_s) все являются поверхностями $1^1A'$ и, следовательно, взаимодействуют; причем 1^1B_2 и 2^1A_1 коррелируют с возбужденными продуктами $O^* + O_2^*$, а отталкивательная поверхность R – с продуктами в основных состояниях $O + O_2$ [83] – см. рис. 3, воспроизведенный из [130] (здесь и далее использованы обозначения электронных состояний O и O_2 : $O \equiv O(^3P)$, $O^* \equiv O(^1D)$, $O^{**} \equiv O(^1S)$, $O_2 \equiv O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2^* \equiv O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2^{**} \equiv O_2(b^1\Sigma_g^+)$). Поэтому фотораспад O_3 в полосе Гартли происходит по разным каналам.

Из-за малости энергии связи 1^1B_2 и вследствие пересечения с R вблизи границы диссоциации (вблизи возможного небольшого потенциального барьера 1^1B_2 [83]) распад озона в полосе Гартли происходит за время порядка одного колебания (несколько фемтосекунд [140], $\sim 3,6$ пс [48], ~ 130 фс [132]). При этом вероятность релаксации молекулы в основное состояние очень мала (не более 10^{-6} [140], однако на коротких временах, учитывая вероятное существование квазисвязанных колебательных состояний 1^1B_2 , наблюдение ее возможно. Такие измерения были проведены в [140], где не только наблюдалась с разрешением $0,035$ нм люминесценция O_3 при резонансном рамановском рассеянии на O_3 4-й гармоники YAG: Nd³⁺-лазера ($\lambda = 266$ нм), но и впервые были зарегистрированы положения и идентифицированы высоко-возбужденные колебательные уровни основного состояния – до 6–7 квантов типа ($n \ 0 \ 2m$), верхние из которых находятся лишь на 500 см^{-1} ниже предела диссоциации. Из эксперимента [140] следует, что возбуждение в 1^1B_2 не приводит к заметному изменению угла связи O_3 , т.к.

в спектре люминесценции отсутствуют полосы с ν_3 [это видно и из расчетов – см. табл. 2 в (Ч.1)], и что в области вертикального возбуждения 1^1B_2 имеет отталкивательный по координате диссоциации ν_3 характер, в противоположность расчетам [83].

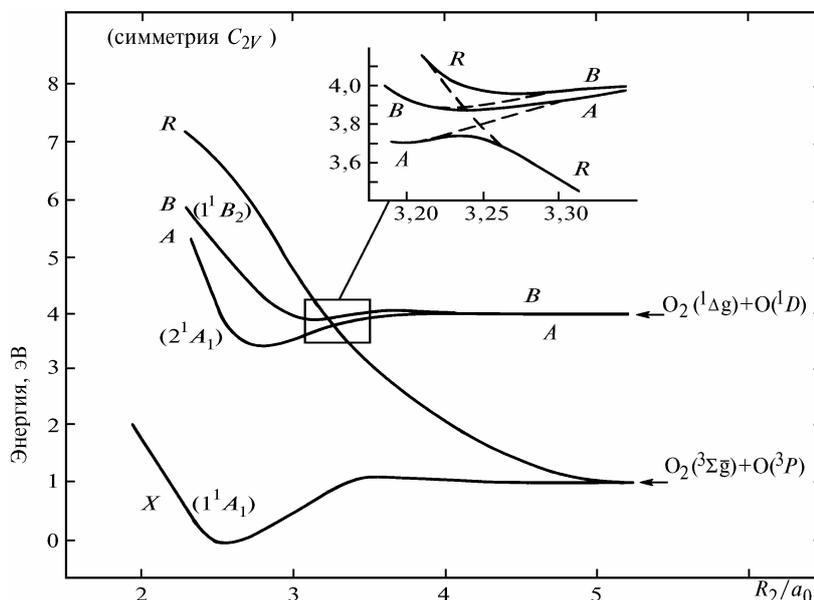


Рис. 3. Сечение в симметрии C_s потенциальных поверхностей озона 2^1A_1 , 1^1B_2 и R ($1^1A'$ состояния в C_s), связанных с поглощением и диссоциацией в полосах Геггинса и Гартли. Длина второй боковой связи молекулы и угол связи фиксированы. $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-9}$ см, ($R_1 = 2,5 a$; $\Delta = 110^\circ$)

Хотя эксперимент [140] и свидетельствует об отсутствии связанной части 1^1B_2 , окончательный вывод можно будет сделать лишь после наблюдения люминесценции при сканировании частоты возбуждения. Но и само существование люминесценции уже говорит о разумности последовательного рассмотрения процессов поглощения излучения между двумя невозмущенными поверхностями и распада молекул в результате движения по пересекающимся поверхностям (рис. 3). В подтверждение этого в [80] на примере анализа полосы 1,9 мкм ИК-флуоресценции при лазерном УФ-фотолизе O_3 было показано, что часть возбужденных в 1^1B_2 молекул в полосе Гартли не диссоциирует и не переходит назад в колебательное состояние X^1A_1 , а, сталкиваясь с O_2 или Хе, стабилизируется в один из нижних неидентифицированных триплетов (синглет-триплетные реакции вида $O_3(1^1B_2) + O_2(3^1\Sigma_g^-) / Xe \rightarrow O_3(3^1\beta) + O_2(1^1\Delta_g, 1^1\Sigma_g^+) / Xe$) с последующим распадом в результате столкновения или флуоресценции. Доля таких молекул в смеси 1000 Торр O_2 + малая добавка O_3 весьма приблизительно оценивается авторами величиной $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ и может зависеть от многих факторов.

Структура верхней поверхности связанно-несвязанного электронного перехода во франко-кондоновской (Ф-К) области может исследоваться и другим общепринятым методом – методом анализа температурной зависимости моментов распределения вероятности перехода. Для полосы Гартли такой анализ был проделан в [141] Ивановым и соавторами. Сопоставляя вычисленную из экспериментальных сечений O_3 температурную зависимость моментов с расчетами с помощью гармонической модели 1^1B_2 , взятой из [142–143], авторы [141] не только обнаружили в полосе заметное вибронное взаимодействие, нарушающее кондоновское приближение, т.е. постоянство электронного момента перехода в пределах Ф-К-области, но и показали неадекватность гармонического приближения для описания верхнего состояния. Никаким варьированием параметров гармонической модели не удалось заметно уменьшить расхождение теории и эксперимента. Это существенный момент, т.к. большинство расчетов полосы Гартли выполнено в гармоническом кондоновском приближении.

Интересный подход к пониманию процесса поглощения в полосе Гартли представлен Таннором в [144]. Как будет показано ниже, основной контур полосы можно описать с помо-

щью довольно грубых моделей. Но попытки удовлетворительно воспроизвести ее тонкую структуру требуют учета полного комплекса свойств молекул: симметрии, трехмерности и т.д. Имея это в виду, автор [144] рассмотрел переход с точки зрения присущих $^{16}\text{O}_3$ глобальных свойств симметрии. Очевидно, любая потенциальная поверхность основного изотопа O_3 должна обладать симметрией трехкратной перестановки идентичных атомов. В основном состоянии эти изомеры, конечно, могут взаимодействовать путем туннелирования, но по оценкам время взаимодействия в основном колебательном состоянии астрономически велико – 10^{90} с, что и позволяет считать изомеры независимыми. Однако ситуация может измениться в других энергетических областях, например, при колебательном или электронном возбуждении. Последнее, по мнению Таннора, как раз и наблюдается в полосе Гартли.

Электронно-возбужденная молекула O_3 относится к так называемым <свободно колеблющимся> молекулам (<floppy>), ей свойственны движения с большой, далеко за пределами гармоничности, амплитудой. Такие молекулы необходимо рассматривать не в рамках точечных групп симметрии, а в рамках перестановочно-инверсионных (ПИ) групп, изоморфных точечным.

Исследуя с этой точки зрения полосу Гартли, Таннор показал, что нижнее и верхнее состояния перехода (X^1A_1 и 1^1B_2) являются в представлении ПИ-группы, изоморфной точечной группе D_{3h} , $1E'$ состояниями и имеет место коническое пересечение их поверхностей в равносторонней геометрии молекулы. Как известно, в таких молекулах при пересечении возникает сильный эффект отгалкивания типа Яна–Теллера 2-го порядка. Тогда полосу Гартли можно рассматривать как переход с нижней на верхнюю ветвь системы Яна–Теллера, а переходы такого рода дипольно разрешены для перпендикулярно поляризованного света и обычно весьма интенсивны.

Реализация описанного подхода к полосам Гартли требует учета перестановочной симметрии потенциальных поверхностей (Таннор и другие исследователи планируют сделать это для 1^1B_2) и обуславливает ряд ограничений по симметрии колебательно-вращательных состояний O_3 , касающихся, в частности, природы пиков в полосе и аномального распределения по четным и нечетным J в образующихся при распаде молекулах O_2^* . Что касается последнего вопроса, то следствия симметрии перехода $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ находятся в противоречии с экспериментами Валентини [129, 130], что свидетельствует в пользу модели аномалии J , данной им самим [130] и основанной не на процессе возбуждения, а на процессе распада по пересекающимся с 1^1B_2 во франко-кондоновской области поверхностям. Соображения же о природе пиков являются интересной гипотезой, нуждающейся в дальнейшей проверке.

1.3 Расчет сечения

Для описания поглощения в полосе Гартли между двумя невозмущенными поверхностями использовались теоретические *ab initio* и полуэмпирические подгоночные поверхности верхнего состояния [15, 104, 109, 137, 142, 143, 145, 146] и, в основном, гармоническое приближение нижнего.

Поглощение в большинстве работ считалось классическим или квазиклассическим в приближении Ф–К (постоянства дипольного момента перехода). Адлер–Голден [142] учел также вклад вращения в форме пропорционального T частотного сдвига спектра $\Delta\nu = -0,055 T$ (приближение одинакового центробежного коэффициента у обеих поверхностей и обобщенного одиночного вращательного состояния). В [59] проведены расчеты энергии, волновых функций и спектра с использованием поверхностей *ab initio*, с учетом вращения и колебания O_3 , ангармонизма, связи вращения с колебанием и в предположении постоянства дипольного момента перехода. Проводились и прямые двумерные (угол фиксирован) [147, 148], и трехмерные [137, 149–151] квантово-механические расчеты сечения на основе формализма Хеллера [152].

В результате были получены сечения поглощения озона $k_j(\nu)$ из различных колебательных состояний (j) нижней поверхности [15, 83, 104, 109, 139, 142, 143, 145, 146]. На рис. 4 представлены результаты, полученные по методу [109, 145, 146], согласно которому $k_{000}(\nu)$ соответствует сглаженному экспериментальному спектру при $T = 195^\circ\text{K}$, $k_{010,001}(\nu) = k_{000}(\nu - \nu_{010,001})$, а $k_{100}(\nu)$ определяется либо вычитанием из экспериментального спектра при $T = 333\text{ K}$ компонент k_{000} , k_{010} и k_{001} [109], либо квантово-механическим расчетом с использованием верхней

поверхности, полученной из предположения $k_{000} = k(T = 195^\circ\text{K})$ [145]. В [109] использована аналитическая формула, аппроксимирующая k_{000} кусочной функцией из полиномов и экспонент. Используются также: метод волновых пакетов [83] с применением расчетных потенциальных поверхностей *ab initio*; метод Вигнера [15] с использованием двух типов поверхностей – *ab initio* из [83] (штриховая линия) и подгоночных (сплошная); метод квантово-механического расчета [142] с 3-мя моделями параметров верхнего состояния – *ab initio* из [83] и подгоночных.

Абсолютные значения сечений приведенных спектров близки по величине [142]. А сдвиги максимумов k_{010} и k_{001} относительно k_{000} равны: $\Delta\nu_{010} \approx 700$ [109, 145, 146], 200 [15] и 170 см^{-1} [142]; $\Delta\nu_{001} \approx 1042$ [109, 145, 146], 970 [15] и 2084 см^{-1} [142].

Как видно из рис. 4, спектры из (000), (010) и (001) близки по структуре, отличаясь лишь сдвигом по λ и шириной, а спектр из (100) резко отличен – имеет бимодальную структуру. Это относится и к колебательным состояниям с большим числом квантов: наибольшее изменение в спектр вносят состояния с возбужденной первой модой ν_1 .

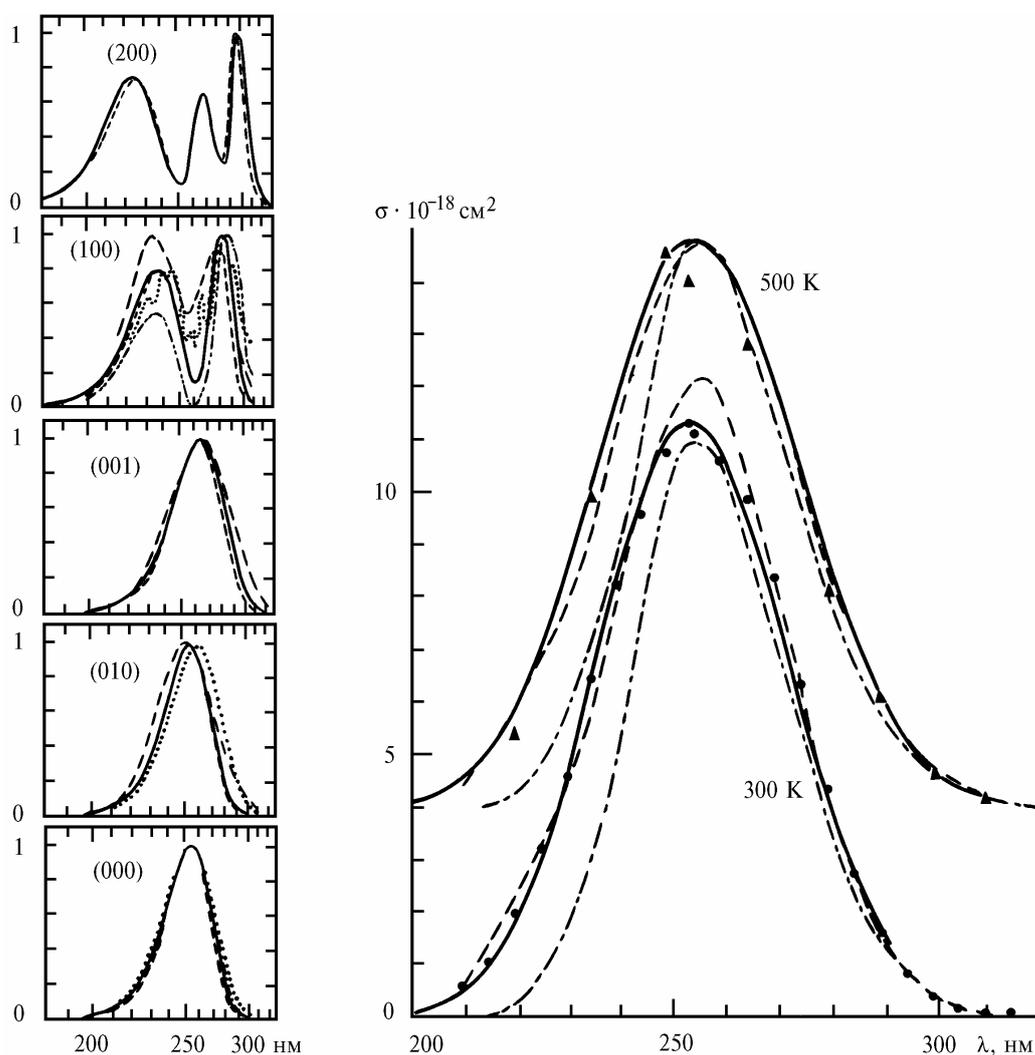


Рис. 4. Расчет сечения поглощения в полосе Гартли на переходе $X^1A_1 \rightarrow ^1B_2$. Нормированные сечения из разных колебательных уровней X^1A_1 (слева): [109]; - · - [145, 146]; - - - [83]; —, — — — [15], - - - [142]. Полные сечения для $T = 300$ и 500°K (справа): - · - [153], - - - [114], — — — [142]. Для наглядности кривые полных сечений для $T = 500^\circ\text{K}$ сдвинуты вверх по оси ординат на $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^2$. Экспериментальные данные для сравнения (\bullet – 300°K , Δ – 500°K) взяты из [114]

Из рис. 4 также можно сделать вывод, что использованные методы расчета, обеспечивая удовлетворительное согласие с полными сечениями, учитывая их разброс и предлагая схожие формы спектров индивидуальных колебательных уровней, дают заметные различия в их ширине и сдвиге по частоте. Это говорит о не критичности общего вида спектров к методу расчета, а более точные модели требуют более детальных экспериментов.

Наблюдаемый УФ-спектр O_3 представляется суммой спектров различных колебательных уровней X^1A_1 с весами, равными заселенностям. Среди рассчитанных таким образом спектров некоторые представлены аналитическими выражениями, удобно аппроксимирующими полосу Гартли без пиков в широком диапазоне температур [114, 132, 142, 153]. Часть их тоже приведена на рис. 4. Здесь использованы формулы $T, K; \nu, \text{см}^{-1}$

$$\sigma(\nu, T) = \sum_{ijk} \sigma_{ijk}(\nu) Z_{ijk} / \sum_{ijk} Z_{ijk} \quad [153], \quad (1)$$

где $Z_{ijk} = \exp(-h\omega_{ijk}/kT)$ – больцмановский фактор; ω_{ijk} – частота колебания (ijk), см^{-1} , а σ_{ijk} вычисляется по формуле

$$\sigma_{ijk} = [C/(3200 + \beta\omega_{ijk})] \exp[-((39200 - \nu - \omega_{ijk})/(3200 + \beta\omega_{ijk}))^2]$$

с параметрами $C = 3,53 \cdot 10^{-14} \text{ см}$; 39200 и 3200 – центр полосы и ее ширина, см^{-1} ; $\beta = 0,8$ – подгоночный параметр по результатам [87, 91,92, 107]. Формула (1) получена простым приближением спектра гауссовскими функциями и предполагается для температур $T = 200 \div 1000^\circ\text{K}$.

$$\sigma(\nu, T) = \sigma_a(\nu, T) + \sigma_b(\nu, T) \quad [114], \quad (2)$$

где $\sigma_a = \sigma_{a0}^m [\tanh(\theta_{ac}/2T)]^{1/2} \exp[-\tanh(\theta_{ac}/2T)((\nu - \nu_{a0})/\Delta\nu_{a0})^2]$; $\sigma_b = \sigma_{b0}^m \times \exp[-(T/\theta_{bc}) - ((\nu - \nu_{b0})/\Delta\nu_{b0})]$. Эмпирическая формула (2) получена на основе приближения Шульца–Вьеланда [154], разработанного для двухатомных молекул. Из экспериментальных данных [114] найдены 8 подгоночных параметров (2): $\sigma_{a0}^m = 1,187 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$; $\nu_{a0} = 38800 \text{ см}^{-1}$; $\Delta\nu_{a0} = 2900 \text{ см}^{-1}$; $\theta_{ac} = 900^\circ\text{K}$; $\sigma_{b0}^m = 6,21 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$; $\nu_{b0} = 43000 \text{ см}^{-1}$; $\Delta\nu_{b0} = 3300 \text{ см}^{-1}$; $\theta_{bc} = 660^\circ\text{K}$. Формула (2) с указанными параметрами выведена для $220 \text{ нм} \leq \lambda \leq 320 \text{ нм}$ и $300^\circ\text{K} \leq T \leq 900^\circ\text{K}$.

$$\sigma(\nu, T) = (C\nu/f(n))(\sigma/\omega_1)^{2n} \exp[-(\sigma/\omega_1)^2] \quad [142], \quad (3)$$

где $\langle \nu \rangle = \langle \nu_{000} \rangle + \sum_{j=1}^3 0,5 \omega_j (R_j - 1) (Z_j / (1 - Z_j))$; $Z_j = \exp(-h\omega_j/kT)$; $f(n) = n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \left(1 + \frac{1}{12n}\right)$

при $n = (\nu - \langle \nu \rangle + \sigma^2/\omega_1 + 0,055T)/\omega_1 \gg 1$;

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^3 \omega_j^2 \left[(R_j \delta_j)^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{Z_j}{1 - Z_j} \right) + \frac{1}{8} (R_j - 1)^2 (1 + 2 Z_j / (1 - Z_j)^2) \right];$$

$\langle \nu_{000} \rangle = 39750 \text{ см}^{-1}$; $C = 1,83 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$; ω_1, ω_2 и $\omega_3 = 1103; 701$ и 1042 см^{-1} – основные колебательные частоты озона; $R_1, R_2, R_3 = 1,21; 0,509; -3,0$ и $\delta_1, \delta_2, \delta_3 = 2,32; 3,50; 0$ – параметры верхней поверхности.

Формула (3), как и (2), получена из приближения Шульца–Вьеланда для модели двухатомной молекулы с частотой ω_1 и пуассоновскими функциями вместо гауссовских в (2). Первый ($\langle \nu \rangle$) и второй (σ^2) моменты спектра получены из правила сумм, вытекающего из приближения Ф–К. Слагаемым $0,055T$ учтен вклад вращательных степеней свободы O_3 . Формула (3) верна для $\lambda \leq 280 \text{ нм}$. В [142] рассмотрены три модели параметров R и δ .

С помощью столь же простых моделей получены и более сложного вида аналитические формулы сечения, например, интегральное выражение [132] из одномерной модели с подгоночными параметрами или спектр в [143], представленный как весовая сумма спектров из разных колебательных состояний, каждый из которых является интегралом перекрытия, выраженным в виде сумм гипергеометрических функций ${}_2F_1$ от комплексных аргументов. В этой модели использованы гармонические поверхности и учтен эффект Душинского, связывающий

движения сгиба и растяжения. В численных расчетах эти формулы не менее удобны, чем приведенные выше.

Описанные модели дают спектры, хорошо аппроксимирующие усредненный по пиковой структуре вблизи экстремума тепловой спектр полосы Гартли и его температурную зависимость [83, 109, 114, 142, 143], хорошо согласующиеся с экспериментами по анализу спектра O_3 , образованного в рекомбинации [145, 146], и двойному ИК–УФ-резонансу [102–104, 139, 142, 155], и могут быть использованы во многих прикладных задачах УФ и ИК–УФ-фотохимии [104, 139], хотя, как уже говорилось, и гармоническая модель 1^1B_2 и Ф–К-приближение неадекватны для полосы Гартли [141].

Но все эти расчеты аппроксимируют полосу Гартли без небольших, но четко выраженных пиков вблизи экстремума, наблюдаемых в экспериментальном спектре. Эти пики авторы расчетов относили либо к неучтенному вкладу связанной части 1^1B_2 [22], либо к вкладу высоких колебательных уровней X^1A_1 [109, 145, 146], либо к вкладу возмущений, обусловленных взаимодействием с другими верхними состояниями, например с 2^1A_1 , определяющим резко выраженную колебательную структуру в более длинноволновых полосах Геггинса. Хотя еще в 1976 году Паком на простой модели было показано [156], что колебательная (пиковая) структура диффузного УФ-спектра молекул типа XY_2 может наблюдаться даже при прямом возбуждении в простое диссоциативное состояние и в большинстве случаев для объяснения наложенной на континуум диффузной колебательной структуры нет необходимости привлекать модель связанности верхнего состояния или пересечения связанного состояния с диссоциативным. Некие пики, полученные в неэмпирических расчетах [59] и приписанные авторами вкладу колебаний 1^1B_2 , лишь в общем отражают наличие пиковой структуры, хотя основной контур при этом хорошо согласуется с экспериментальным, в том числе и с температурной зависимостью.

В последние годы сделаны прямые попытки теоретически воспроизвести пики в полосе Гартли [59, 137, 148–151, 157]. Эти расчеты, хотя и дали пока что лишь качественное согласие с экспериментами, выявили 2 важных момента. Во-первых, воспроизведение пиков, по-видимому, может быть достигнуто лишь в трехмерной модели; замораживание сгибового движения либо не дает пиков даже при учете больших негармонических амплитуд асимметричного и симметричного растяжений (квантово-механические расчеты в [147], квазиклассические в [148]), либо требует дополнительных предположений о природе квазипериодических орбит (квантово-механические расчеты в [148]). И во-вторых, количественное описание пиков сильно зависит от модели верхней поверхности 1^1B_2 . Взятая авторами [149, 150, 157] поверхность Шеппарда–Валкера [15] обладает рядом недостатков, видимо, существенных для расчета пиков (например, имеет минимум симметрии C_{2v} , а не C_s , как предсказывают расчеты *ab initio*, и подогнана в стандартной форме Сорби–Мюрела к поверхности *ab initio* из [83], которая довольно плохо согласуется с экспериментальными энергетическими параметрами – глубиной ямы, высотой барьера и т.д.), а применение квадратичной модели 1^1B_2 [151] не дает количественного согласия даже при учете ангармонизма до 4-го порядка теории возмущения. Единственные пока расчеты с лучшей, чем [83], поверхностью *ab initio*, также подогнанной под аналитический вид Сорби–Мюрела [137], дали лучшее воспроизводство и общего контура полосы Гартли, и пиков (а также и полос Геггинса [137, 138] – см. (Ч. II)).

В [132, 158] Джонсон и Кинсей показали, анализируя в соответствии с формализмом Хеллера [152] не фотодиссоционный спектр O_3 , а полученную из него диполь-дипольную автокорреляционную функцию $\langle \phi_0 | \phi_j(t) \rangle$, через которую спектр выражается с помощью Фурье-образа,

$$\sigma(\omega) \sim \omega \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \phi_0 | \phi_j(t) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (4)$$

что пики в полосе Гартли обусловлены наличием нескольких последовательных пиков временной зависимости $\langle \phi_0 | \phi_j \rangle$ (19; 41; 68; 99 и 128 фс, затем плато до ~ 250 фс – см. рис. 5, воспроизведенный из [132]), возникающих вследствие нестабильной квазипериодичности траекторий движения по поверхности 1^1B_2 в области Ф–К первые 200 фс после поглощения света. Здесь $|\phi_0\rangle = \hat{\mu} |\Psi_0\rangle$ – состояние, определяемое воздействием оператора дипольного момента $\hat{\mu}$

перехода $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ на основное колебательное состояние $|\Psi_0\rangle$ нижней поверхности, а $|\phi_j\rangle = \exp[-i\hat{H}(1^1B_2)t/\hbar]|\phi_0\rangle$ – его эволюция во времени под воздействием гамильтониана верхнего состояния. Общий широкий контур полосы обусловлен, согласно соответствию частотно-временных Фурье-образов в (4), быстрым (≤ 6 фс) распадом перекрытия волновых пакетов состояний в результате первичного движения возбужденной молекулы из области Ф–К вдоль направления симметричного растяжения.

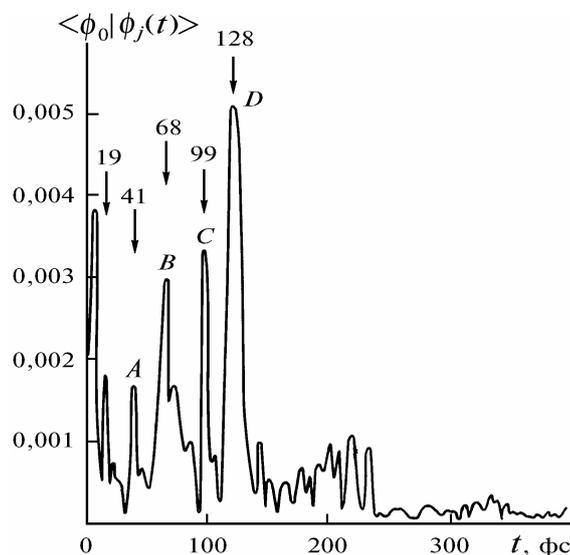


Рис. 5. Автокорреляционная функция в полосе Гартли, полученная в [132] из экспериментального спектра [115]. Рисунок воспроизведен из [132]. Из графика вычтен начальный пик, соответствующий общему контуру полосы. *A, B, C, и D* – обозначенные авторами [132] основные рекуррентные пики

Квазиклассические расчеты показали, что рекуррентность пикового движения по 1^1B_2 обусловлена несколькими квазиколебаниями короткой О–О связи при разрывном движении длинной. Квантовые [137, 149, 150] ([149] в координатах Якоби, [150] в гиперсферических координатах Пака, более подходящих для молекул типа A_3 и существенно сокращающих расчеты) и классические [157] трехмерные расчеты автокорреляционной функции и ее классического аналога дали хорошее качественное согласие с функцией Джонсона–Кинсея, вычисленной из экспериментального спектра [115, 125], а рассчитанные с их помощью по формуле (4) спектры – хорошее согласие с исходным спектром [115, 125].

Аналогичный результат получен и в двумерных квантовых расчетах с замороженной сгибовой модой [148]. Однако здесь возникла необходимость учета квазипериодических орбит над барьерами изомеризации и диссоциации верхней поверхности (см. ниже). Поскольку такие орбиты весьма чувствительны к качеству поверхности, а для расчетов бралась невысокого качества поверхность Шепарда–Валкера, то расчет [148] следует считать оценочным, тем более что классический двумерный расчет [148] не дал пиков, а причина их отсутствия в квантовых расчетах [147] осталась невыясненной.

Дальнейший прогресс в объяснении природы пиков требует улучшения качества расчетов по предложенной в [137, 148–150, 157] схеме, в частности более адекватных моделей потенциальных поверхностей, учета взаимодействия с другими поверхностями, непостоянства дипольного момента перехода и т.д. Часть этих усовершенствований уже успешно проделана. Расчеты автокорреляционной функции и полосы Гартли в [137] сделаны с более реалистичной поверхностью 1^1B_2 , чем поверхность из [15] в [149, 150, 157]. Рассчитанная и аппроксимированная также в [137], она ближе по параметрам к эксперименту, чем введенная в [15], и дает большую крутизну контура в области Ф–К, минимум в симметрии C_s и т.д. В результате и общий контур полосы, и пички в [137] заметно лучше совпадают с экспериментом, чем в [149, 150, 157]. По оценкам [137], неучтенное ими влияние непостоянства дипольного момента и вращения на спектр малó, а вот учет пересечения 1^1B_2 с другими поверхностями может быть существенен.

Интересные дополнительные соображения по поводу пиков высказаны Таннором [144]. Одним из сложных моментов в объяснении рекуррентного движения молекулы в состоянии 1^1B_2 является вопрос о плотности траекторий, временные характеристики которых соответствуют пикам $\langle \phi_0 | \phi_j \rangle$: могут ли они обеспечить имеющуюся выраженность пиковой структуры. Таннор высказал предположение, что помимо рекуррентного движения в строгом смысле слова (с квазивозвратом к исходному состоянию) вклад в пикки могут давать переходы из одной из трех локально-симметричных областей поверхности (обусловленных перестановочной симметрией вследствие идентичности атомов O_3) в другую изомерную область.

Плотность таких траекторий для возбужденных состояний типа 1^1B_2 может быть заметно выше плотности строго рекуррентных траекторий [148]. Проверка этой гипотезы требует симметризованного рассмотрения движений, описанных в [132, 137, 149, 150, 157, 158], которое планируется автором [144] и отчасти уже продемонстрировано в двумерных расчетах [148]. Большой интерес представляло бы сравнение спектров полосы Гартли для изотопов озона, которые могут быть трех типов: три варианта с той же перестановочной симметрией, что и $^{16}O_3$, более низкая симметрия, например у $^{16}O_2^{18}O$, и полное ее отсутствие у $^{16}O^{17}O^{18}O$. Пока подобных экспериментов нет.

Аналогичные замечания относятся и к расчетам резонансного рамановского спектра (PPC) в полосе Гартли для сопоставления с экспериментом [140]. Расчеты PPC проделаны в [143, 147, 151]: в [143] – трехмерные аналитические в виде суммы интегралов перекрытия для квадратичных форм поверхностей в приближении Ф–К, в [147, 151] – численные через Фурье-образы автокорреляционных функций аналогично расчетам спектра поглощения (в [151] – трехмерный расчет на гармонических поверхностях с учетом ангармонизма до 4-го порядка теории возмущения, а в [147] – двумерный с замороженным сгибовым колебанием, но на более реалистичной поверхности Шеппарда–Валкера [15] и с учетом произвольно больших амплитуд колебаний).

Все расчеты дали хорошее согласие с контуром PPC и несколько хуже – с интенсивностью спектра, что указывают на важную роль всех трех мод колебаний, ангармонизма, формы поверхности 1^1B_2 и учета больших амплитуд колебаний за пределами теории возмущения. Особо следует отметить (как и в сечении поглощения) важную роль сгибового колебания ν_2 , которое не проявляется непосредственно в спектре.

1.4. Выводы

Таким образом, самая мощная полоса поглощения озона – полоса Гартли (220–310 нм; $\sigma_{max} \approx 1,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ при $\lambda = 255,3 \text{ нм}$) соответствует дипольно-разрешенному переходу ($f \approx 0,1$) между электронными состояниями X^1A_1 и 1^1B_2 . Спектр поглощения (сглаженный по слабым пикам вблизи максимума) и его температурная зависимость хорошо описываются [15, 83, 104, 109, 114, 132, 139, 142, 145, 146, 153] в рамках простых моделей перехода между этими двумя состояниями (гармоническая поверхность – нижнего, отталкивательная – верхнего) с учетом принципа Ф–К, хотя имеются данные о неадекватности реальности как приближения Ф–К, так и гармонического представления верхней поверхности [141]. Имеются и более строгие расчеты сглаженного спектра [59, 143]. Он представляется суммой континуальных спектров с разных колебательных уровней X^1A_1 ; причем для нижних уровней мод ν_2 и ν_3 (000, 010, 001 и др.) эти спектры близки по форме, отличаясь лишь сдвигом и шириной, а для ν_1 (100, 200 и т.д.) спектр резко отличен, имеет бимодальный и более сложный характер. Тонкая структура спектра – пикки, которые обусловлены нестабильной квазипериодичностью движения по поверхности 1^1B_2 [132, 137, 148, 157, 158] и качественно хорошо описываются через последовательность пиков временной зависимости диполь-дипольной автокорреляционной функции или ее классического аналога, являющихся Фурье-образом спектра. Количественное описание пиков требует трехмерной модели (несмотря на отсутствие в PPC сгибовых колебаний), учета перестановочной симметрии O_3 и очень чувствительно к качеству используемых потенциальных поверхностей.

Время распада (преддиссоциация) 1^1B_2 оценивается временем порядка 1 пс (несколько фемто-секунд – 3,6 пс [48, 80, 132, 140]). При этом удалось наблюдать слабый спектр люминесценции (PPC) непродиссоциированных молекул в 1^1B_2 [140], состоящий из обертонов X^1A_1 вида ($k 0 2 m$) вплоть до $\sim 0,06 \text{ эВ}$ ниже предела диссоциации, а также, по-видимому, столкновительный переход

из 1^1B_2 в одно из нижних триплетных состояний [80]. РР-спектр удовлетворительно воспроизведен в двумерных [147] и трехмерных [151] квантово-механических расчетах методом Фурье преобразования соответствующей автокорреляционной функции и в трехмерных [143] аналитических расчетах интегралов перекрытия в рамках гармонической модели Ф–К.

Распад O_3 в полосе Гартли обусловлен взаимодействием (пересечением) 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 $O + O_2$, а 1^1B_2 и 2^1A_1 – на $O^* + O_2^*$. Взаимодействие этих поверхностей определяет наличие 2-х каналов диссоциации O_3 с квантовым выходом возбужденного канала ϕ^* в виде плавной ступеньки $\sim 0,8-0,9$ (в обзоре [63] рекомендовано 0,92) при $\lambda < 300$ нм со спадом до нуля вблизи порога ($\sim 308-310$ нм) или, возможно, с <хвостом> вплоть до $\lambda \approx 325$ нм, зависящим от температуры и колебательного возбуждения O_3 . Другие каналы распада практически не наблюдались [113, 159–163].

Экспериментальные исследования ϕ^* и состояний продуктов распада (имеющих характерное неравновесное колебательно-вращательное распределение [97, 107, 129, 130, 164, 165]) указывают на сложный механизм распада, который нельзя описать адекватно, не учитывая пересечения поверхностей [15, 104, 130, 166], их симметрию и, соответственно, изотопическую зависимость ϕ^* ($(1 - \phi^*)$ для $^{16}O^{18}O$ в два раза больше, чем для $^{16}O_2$ [130]), которая может быть связана с не объясненным еще аномальным изотопическим обогащением O_3 в лабораторных экспериментах и в атмосфере [167].

Колебательно-вращательное распределение O_2^* в полосе Гартли оказалось очень близко к распределению O_2 , полученному аналогичными методами в видимой полосе Шапшю [98–100] (см. (Ч. II)) и объясненному в рамках тех же моделей <колебательного адиабатического перехода> [130] и <модифицированного импульсного вращения> [128, 165], а также к вращательному распределению O_2 в полосе Гартли [165]. Более строгие модели ϕ^* в настоящее время не разработаны, хотя предложены эмпирические аналитические формулы для $\phi^*(\lambda, T)$ [168] и удовлетворительные качественные объяснения экспериментальных данных.

Зависимость спектра полосы Гартли от давления в экспериментах не наблюдалась, поскольку вообще давление газа не превышало 1 атм.

2. Область поглощения до границы ионизации 5,7–12,75 эВ (область VI)

2.1. Измерение спектра поглощения

Спектр поглощения O_3 для длин волн короче 220 нм измерялся всего в нескольких работах [21, 88, 105, 106, 125, 169] в основном в 50-х годах. Эти данные, представленные на рис. 2 в (Ч. I) и рис. 6, хорошо согласуются между собой; согласие наблюдается как между значениями сечения сороколетней давности [88, 106], так и между ними и спектром электронных потерь под малыми углами в [21] (1974 г.). Позднее измерения проводились лишь для отдельных λ [169] и в длинноволновом крыле области $\lambda \geq 185$ нм [125]. Температурная зависимость исследовалась лишь в диапазоне 226–298 К для $\lambda \geq 185$ нм [125], где изменения не превысили 1 %.

2.2. Идентификация спектра

Спектр до первого ионизационного потенциала (ИП) – 100–220 эВ – представляет собой ряд четких широких экстремумов в областях $\sim 7,2$ (172,5), $\sim 8,5$ (145), $\sim 9,3$ (133), $\sim 10,2$ (122) и 11,3 эВ (110 нм). Наиболее ярко выраженная структура между 9 (138 нм) и 13 эВ (95 нм) (см. рис. 6) интерпретируется [21] как ns и np ридберговские серии с пиками на 9,24; 10,20; 11,12 и 11,48 эВ, сходящиеся к 1-му ИП 12,75 эВ (97,24 нм). На эти пики накладываются более узкие и частые небольшие пички, которые могут относиться к ридберговским состояниям, сходящимся к более высоким ИП [21].

Выше 1-го ИП форма спектра меняется и наблюдается фактически ионизационный континуум с широким максимумом вблизи 16,5 эВ (75 нм). На нем еще выделяются отдельные резкие пики [106], а выше 19 эВ ($\lambda < 65$ нм) континуум является практически бесструктурным [21].

В настоящее время почти нет экспериментальных данных по спектру и его зависимости от температуры и давления в дальнем УФ. Теоретические работы также немногочисленны, расчи-

танные в них энергии возбуждения хорошо согласуются с основными особенностями экспериментального спектра. Попытку идентифицировать спектр в [88] нельзя считать успешной, т.к. она основана на неверных данных по форме молекулы O_3 и структуре электронных уровней.

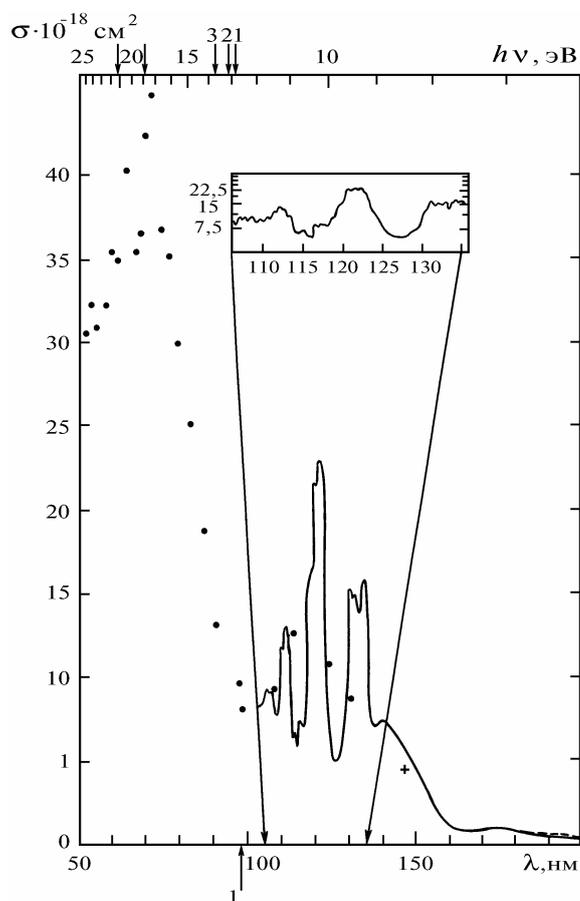


Рис. 6. Спектр поглощения озона в вакуумном УФ при комнатной температуре: — — 1953 г. [88, 105]; • — 1958 г. [106]; + — 1986 г. [169]; --- — 1986 г. [125]. Сечение в [106] нормировано по сечению в линии L_{α} (121,6 нм) из [88, 105]. В верхней части графика в логарифмическом масштабе показана тонкая структура спектра вблизи 1-го ИП [88]. Стрелками указаны первые ИП O_3

2.3. Анализ продуктов распада

Подробно анализ продуктов фотолиза O_3 во всей УФ-области будет дан в отдельном обзоре. Здесь кратко приведены результаты.

Хотя при $\lambda < 200$ нм появляется разрешенный по спину канал распада с образованием O^{**} , в экспериментах образование O^{**} не наблюдалось [163, 172]. Из экспериментов на трех длинах волн: 222 (KrCl-лазер), 193 (ArF-лазер) [51] и 157,6 нм (F_2 -лазер) [173], следует, что с уменьшением λ в УФ падает выход образования $O^* + O_2^*$, появляется канал $O^* + O_2^{**}$ (порог — 260 нм) и возрастает выход $O + O_2$; причем в последнем растет доля реакций с образованием O_2 с большой внутренней энергией, достаточной для бесстолкновительного распада молекулы на атомы (т.е. идет процесс двухступенчатого распада O_3 на три атома O). Но, разумеется, для получения полной картины в вакуумном УФ нужны дальнейшие эксперименты для более чем трех длин волн.

3. Ионизационные потенциалы (ИП) озона: $h\nu > 12,75$ эВ (область VII)

3.1. Измерение ИП

Ионизационные потенциалы озона неоднократно измерялись [23, 24, 54, 174–180] и рассчитывались ([7, 8, 30, 170, 171, 181–183] и ссылки в них). Экспериментальные данные приведены в таблице и стрелками на рис. 6.

Авторы, год, ссылки	N ИП	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	возбужденная орбита по теореме Коопмана (метод ХФ)	$1 a_2$	$6 a_1$	$4 b_2$								
Radwan, Turner 1966[174]	возбужденная орбита	не идентифицировалась										
	симметрия состояния	не идентифицировалась										
	энергия, эВ	12,3±0,1	12,52±0,05	13,52±0,05	16,4 –17,4	19,24±0,10						
Frost, Lee, McDowell 1974 [24]	возбужденная орбита	$6 a_1$	$1 a_2$	$4 b_2$								
	симметрия состояния	$1^2 A_1$	$1^2 A_2$	$1^2 B_2$	$1^2 B_1; 2^2 B_2$							
	энергия, эВ	12,75±0,01 (адиабатическая 12,53±0,01)	13,03±0,02	13,57±0,01	20,3 ± 0,1							
Brundle 1974[23]	возбужденная орбита	$6 a_1$	$1 a_2; 4 b_2$									
	симметрия состояния	$1^2 A_1$	$1^2 A_2; 1^2 B_2$		$1^2 B_1; 2^2 B_2$							
	энергия, эВ	12,75 (12,56)	13,02	13,57	16,0 – 18,5 (три линии; центр 17,7)			18,7 –21,5 (центр 20,1)				
Dyke, Golob, Jonathan, Morris, Okuda 1974 [175]	возбужденная орбита	$6 a_1$	$4 b_2$	$1 a_2$								
	симметрия состояния	$1^2 A_1$	$1^2 B_2$	$1^2 A_2$								
	энергия, эВ	12,75 (12,44± 0,01)	13,02	13,57	16,54	17,45	~ 20 широкая полоса	~ 24,5				
Weiss, Berkowitz, Appelman 1977 [54]	возбужденная орбита											
	симметрия состояния											
	энергия, эВ	Адиабатическая 12,519±0,004										
Moseley, Ozenne, Cosby 1981 [176]	возбужденная орбита											
	симметрия состояния											
	энергия, эВ	Адиабатическая 12,52±0,04	13,03	13,52	15,57	16,54	17,45	19,99				
Katsumata, Shiromaru, Kimura 1984 [177]	возбужденная орбита	$6 a_1$	$4 b_2$	$1 a_2$								
	симметрия состояния	$1^2 A_1$	$1^2 B_2$	$1^2 A_2$	$2^2 B_2$ [170, 171]; $2^2 B_1$ [183]	$2^2 B_1$ [170, 171]; $3^2 A_1$ [183]	$3^2 A_1, 4^2 B_2$ [170, 171]; $3^2 B_1, 3^2 B_2$ [183]	$5^2 B_1, 5-7^2 A_1,$ $5-7^2 B_2$ [170, 171]				
	энергия, эВ	12,73 (12,43)	13,00	13,54	15,6	16,5 (16,09)	17,6 (17,1)	19,4–20,8 (центр 20,00)	22,7	24,1	26,8	

3.2. Идентификация ИП

По теореме Коопмана [184] (на основе одноконфигурационного метода Хартри–Фока) три нижних ИП должны соответствовать отрыву электронов соответственно с орбит $1a_2$, $6a_1$ и $4b_2$. Однако, как известно [185], озонные электронные уровни плохо описываются одночастичной хартри-фоковской теорией. Это относится и к ИП.

Почти все исследования идентифицируют 1-й ИП как уход электрона с орбиты $6a_1$. Относительно 2-го и 3-го ИП имеются разногласия. Эти потенциалы соответствуют переходам с $1a_2$ и $4b_2$, последовательность же их как в экспериментах, так и в расчетах различна. Бóльшая часть расчетов [7, 8, 170, 171, 182] в согласии с экспериментами [175, 177] дает 2-й ИП с орбиты $4b_2$ (двойное нарушение теоремы Коопмана), однако в некоторых расчетах [30, 170, 181] и в эксперименте [24] $4b_2$ относится к 3-му, а $1a_2$ – ко 2-му ИП. Сводка данных по первым десяти ИП O_3 дана в таблице, где описаны эксперименты начиная с 60-х годов. Ранее измерялся лишь 1-й ИП: 1954 г. [178] – 12,8; 1956 г. [179] – $12,8 \pm 0,05$; 1957 г. [180] – 11,7 эВ.

Более высокие ИП озона исследовались лишь в нескольких работах (теоретически в [8, 170, 171, 182, 183], экспериментально в [23, 24, 175, 177]), и их идентификация и местоположение остаются неопределенными. Для них характерен так называемый эффект <встряски> (*shake-up*), когда отрыв одного электрона сопровождается возбуждением другого [170], что экспериментально проявляется в спутанных полосах спектра ионизации и дополнительно затрудняет идентификацию ИП. По-видимому, у O_3 имеется ИП в области 15,5 эВ [170, 171, 177], 1–3 потенциала в области 16–18 эВ [21, 23, 170, 171, 174–177], а также один или несколько потенциалов в районе 20–21 эВ [23, 24, 170, 171, 174–177, 182]. Далее до 28 эВ ИП не наблюдались [21, 23] или наблюдались очень слабые [177] и не рассчитывались. Выше 28 эВ согласно расчетам [182] должны быть слабые ионизационные переходы, сливающиеся в ионизационный континуум и не дающие выраженной структуры спектра в районе десятков электронвольт. В [182] рассчитывались также ИП с внутренних оболочек в области 550 эВ.

В [54] вплоть до 60 нм (21 эВ) исследовались выходы продуктов ионизации. Основным продуктом во всей области выше 1-го ИП является ион O_3^+ . Выше 13,082 эВ появляется слабый выход ионов O_2^+ (порог реакции $O_3 + h\nu \rightarrow O_2^+ + O + e$ соответствует $13,125 \pm 0,004$ эВ). Выход O_2^+ усиливается при $h\nu \geq 13,432$ эВ, что близко адиабатической энергии 3-го ИП и, вероятно, указывает на преддиссоционный механизм образования O_2^+ . Атомарный ион O^+ появляется при $h\nu \geq 15,21 \pm 0,01$ эВ (на 0,57 эВ выше порога реакции $O_3 + h\nu \rightarrow O^+ + O_2 + e$), и его квантовый выход плавно растет с уменьшением λ . Энергия 15,21 эВ близка 4-му ИП O_3 , и, вероятно, начало образования O^+ связано с полосой этого потенциала так же, как дальнейшие изгибы роста выхода O^+ могут быть связаны с 5-м и 6-м ИП. При 60 нм согласно [54] относительные квантовые выходы O_3^+ , O_2^+ и O^+ равны 1,00:0,36:0,05.

В [176] для первого иона озона O_3^+ были измерены энергии двух нижних колебательных состояний моды ν_1 .

1. Schönbein Ch.F., Lettre de M., Schönbein à M. Arago. // Compt. Rendus. 1840. V. 10. N 17. P. 706.
2. Hartley W.N. // J. Chem. Soc. 1881. V. 39. P. 57.
3. Chappuis J. // Compt. Rendus. 1882. V. 94. N 15. P. 858.
4. Huggins W., Mrs. Huggins. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1890. V. 48. P. 216.
5. Salahub D.R., Lamson S.H., Messmer R.P. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 85. N 4. P. 430.
6. Saunders V.R., von Lenthe J.H. // Mol. Phys. 1983. V. 48. N 5. P. 923.
7. Hay P.J., Dunning T.H., Jr, Goddard W.A. III. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. N 10. P. 3912.
8. Thunemann K.-H., Peyerimhoff S.D., Buenker R.J. // J. Mol. Spectr. 1978. V. 70. N 3. P. 432.
9. Laidig W.D., Schaefer H.F. III. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 6. P. 3411.
10. Moscardó F., Andarias R., San-Fabian E. // Int. J. of Quant. Chem. 1988. V. 34. N 4. P. 375.
11. Harcourt R.D., Skrezenek F.L., Wilson R.M., Flegg R.H. // J. of Chem. Soc. Far. Trans. II. 1986. V. 82. N 4. P. 495.
12. Peterson K.A., Mayrhofer R.C., Sibert E.L. III, Woods R.C. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 1. P. 414.
13. Ermakov K.V., Butaev B.S., Spiridonov V.R. // J. of Mol. Struct. 1990. V. 240. P. 295.
14. Wright J.S., Shih S.-K., Buenker R.J. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 75. N 3. P. 513.
15. Sheppard M.G., Walker R.B. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 12. P. 7191.

16. Carters S., Mills I.M., Murrell J.N., Varandas A.J.C. // *Mol. Phys.* 1982. V. 45. N 5. P. 1053.
17. Standard J.M., Kellman M.E. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. N 7. P. 4714.
18. Walsh A.D. // *J. Chem. Soc.* 1953. V. 3. N 8. P. 2266.
19. Mulliken R.S. // *Can. J. Chem.* 1958. V. 36. N 1. P. 10.
20. Peyerimhoff S.D., Buenker R.J. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. N 6. P. 1953.
21. Gelotta R.J., Mielczarek S.R., Kuyatt C.E. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 24. N 3. P. 428.
22. Hay P.J., Dunning T.H., Jr. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. N 5. P. 2290.
23. Brundle C.R. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 26. N 1. P. 25.
24. Frost D.C., Lee S.T., McDowell C.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 24. N 2. P. 149.
25. Trajmar S., Rice J.K., Kuppermann A. // *Adv. Chem. Phys.* 1970. V. 18. P. 15.
26. Inokuti M. // *Rev. Mod. Phys.* 1971. V. 43. N 3. P. 297.
27. Grimbert D., Devaquet A. // *Mol. Phys.* 1974. V. 27. N 4. P. 831.
28. Shih S., Buenker R.J., Peyerimhoff S.D. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 28. N 4. P. 463.
29. Harding L.B., Goddard W.A. III. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. N 5. P. 2377.
30. Dewar M.J.S., Olivella S., Rzepa H.S. // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 47. N 1. P. 80.
31. Lucchese R.R., Schaefer H.F. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. N 2. P. 848.
32. Karlström G., Engström S., Jonsson B. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 57. N 3. P. 390.
33. Burton P.G. // *Int. J. Quant. Chem.* 1977. Symp. N 11. P. 207.
34. Burton P.G. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 2. P. 961.
35. Wilson C.W., Jr., Hopper D.G. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. N 1. P. 595.
36. Jones R.O. // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. N 22. P. 2002.
37. Jones R.O. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. N 1. P. 325.
38. Morin M., Foti A.E., Salahub D.R. // *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. N 7. P. 1982.
39. Laidlaw W.G., Trisic M. // *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. N 7. P. 2044.
40. Lee T.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 169. N 6. P. 529.
41. Banichevich A., Peyerimhoff S.D., Green F. // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 173. N 1. P. 1.
42. Xantheas S.S., Atchity G.J., Elbert S.T., Ruedenberg K. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. N 12. Pt. 1. P. 8054.
43. Riley J.F., Cahill R.W. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52. P. 3297.
44. 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.
45. Brand J.C.D., Cross K.J., Hoy A.R. // *Can. J. Phys.* 1978. V. 56. P. 327.
46. Katayama D.H. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 2. P. 815.
47. Hiller J.F., Vestal M.L. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. N 3. P. 1248.
48. Sinha A., Imre D., Goble J.H., Jr., Kinsey J.L. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. N 11. P. 6108.
49. Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 6. P. 3826.
50. Anderson S.M., Maeder J., Mauersberger K. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. N 10. P. 6351.
51. Turnipseed A.A., Vaghjiani G.L., Gierczak T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. N 5. P. 3244.
52. Stull D.R., Prophet H. et al. NSRDS-NBS 37, Office of Standard Reference Data, National Bureau of Standards, Washington, DC, Contract No. F04611-67-C-0009 (1971).
53. Gole J.L., Zare R.N. // *J. Chem. Phys.* 1972. N 57. P. 5331.
54. Weiss M.J., Berkowitz J., Appelman E.H. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. N 5. P. 2049.
55. Krishna R., Jordan K.D. // *Chem. Phys.* 1987. V. 115. N 3. P. 423.
56. Hughes R.H. // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. N 1. P. 131.
57. Tanaka T., Morino Y. // *J. Mol. Spectr.* 1970. V. 33. N 3. P. 538.
58. Xantheas S.S., Elbert S.T., Ruedenberg K. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 10. P. 7519.
59. Lohr L.L., Helman A.J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 10. P. 5329.
60. Devaquet A., Ryan J. // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 22. N 2. P. 269.
61. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. Гл. VII.
62. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. N 27. P. 249.
63. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1987. V. 16. N 4. P. 911.
64. Flannery C., Klaassen J.J., Gojer M. et al. // *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* 1991. V. 46. N 2. P. 73.
65. Spenser M.N., Chackerian C., Jr. // *J. Mol. Spectr.* 1991. V. 146. N 1. P. 135.
66. Vaida V., Donaldson D.J., Strickler S.J. et al. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 2. P. 506.
67. Sedlacek A.J., Wight C.A. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N 2. P. 509.
68. Swanson N., Celotta R.J. // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 35. N 12. P. 783.
69. Celotta R.J., Swanson N., Kurepa M. Xth IPEAC Conference, July 1977.
70. Wulf O.P. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1930. V. 16. N 7. P. 507.
71. Hay P.J., Goddard W.A. III. // *Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 14. N 1. P. 46.
72. Hay P.J., Dunning T.H., Jr., Goddard W.A. III. // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 23. N 4. P. 457.
73. Герцберг Г. колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул/Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. С. 520-521.
74. Lefèvre L. // *C.R. Acad. Sci. (Paris).* 1935. V. 200. N 21. P. 1743.
75. Messmer R.P., Salahub D.R. // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 2. P. 779.
76. McGrath W.D., Thompson A., Trocha-Grimshaw J. // *Plan. Space Sci.* V. 34. N 11. P. 1147.
77. Novick S.E., Engelking P.C., Jones P.L. et al. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. N 6. P. 2652.
78. Hiller J.F., Vestal M.L. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. N 1. P. 6096.
79. Kuis S., Simonaitis R., Heicklen J. // *J. Geoph. Res.* 1975. V. 80. P. 28.
80. Shi J., Barker J.R. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. N 22. P. 8390.

81. Wright J. S. // *Can. J. Chem.* 1973. V. 51. N 1. P. 139.
82. Laidlaw W. G., Trisic M. // *Chem. Phys.* 1979. V. 36. P. 323.
83. Hay P. J., Pack R. T., Walker R. B., Heller E. J. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. N 6. P. 862.
84. Varandas A. J. C., Pais A. A. C. C. // *Mol. Phys.* 1988. V. 65. N 4. P. 846.
85. Griggs M. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. N 2. P. 857.
86. Lichtenstein M., Gallagher J. J., Clough S. A. // *J. Mol. Spectr.* 1971. V. 40. P. 10.
87. Inn E. C. Y., Tanaka Y. // *J. Opt. Soc. Am.* 1953. V. 43. N 10. P. 870.
88. Tanaka Y., Inn E. C. Y., Watanabe K. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. N 10. P. 1651.
89. Curtiss L. A., Langhoff S. R., Carney G. D. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. N 12. P. 5016.
90. Lui C.-W., Darling B. T. // *J. Mol. Spectr.* 1966. V. 21. N 2. P. 146.
91. Inn E. C. Y., Tanaka Y. *Ozone absorption coefficients in visible and ultraviolet region. / Ozone Chemistry and Technology.* Wash., 1959. P. 263–268.
92. Vigroux E. // *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris).* 1952. V. 234. N 24. P. 2351; N 25. P. 2439; N 26. P. 2529; N 27. P. 2529.
93. Vigroux E. // *Annal. Phys.* 1953. N 8. P. 709.
94. Hearn A. G. // *Proc. Phys. Soc., Ser. A.* 1961. V. 78. N 504. P. 932.
95. Bass A. M., Paur R. J. // *J. Photoch.* 1981. V. 17. N 1/2. P. 141.
96. Amoroso A., Cacciani M., di Sarra A., Fiocco G. // *J. Geoph. Res.* 1990. V. 95. ND12. P. 20565.
97. Fairchild C. E., Stone E. J., Lawrence G. M. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. N 8. P. 3632.
98. Valentini J. J., Moore D. S., Bomse D. S. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 83. N 2. P. 217.
99. Moore D. S., Bomse D. S., Valentini J. J. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. N 4. P. 1745.
100. Levene H. B., Nieh J.-C., Valentini J. J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 5. P. 2583.
101. McGrath W. D., Maguire J. M., Thompson A., Trocha-Grimshaw J. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 102. N 1. P. 59.
102. McDade I. C., McGrath W. D. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 72. N 3. P. 432.
103. McDade I. C., McGrath W. D. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 73. N 3. P. 413.
104. Adler-Golden S. M., Schweitzer E. L., Steinfeld J. I. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. N 5. P. 2201.
105. Watanabe K. // *Adv. in Geophys.* 1956. N 5. P. 153.
106. Ogawa M., Cook G. R. // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. N 1. P. 173.
107. Jones W. M., Davidson N. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. N 15. P. 2868.
108. DeMore W. B., Raper O. F. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. N 2. P. 412.
109. Simons J. W., Paur R. J., Webster H. A. III. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. N 3. P. 1203.
110. Moortgat G. K., Warneck P. // *Z. Naturforsch.* 1975. N 30a. P. 835.
111. Hanvey J. A., McGrath W. D. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 36. N 5. P. 564.
112. Arnold I., Comes F. J., Moortgat G. K. // *Chem. Phys.* 1977. V. 24. P. 211.
113. Fairchild P. W., Lee E. K. C. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 60. N 1. P. 36.
114. Astholz D. D., Croce A. E., Troe J. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. N 5. P. 696.
115. Freeman D. E., Yoshino K., Esmond L. T., Parkinson W. H. // *Plan. Space Sci.* 1984. V. 32. N 2. P. 239.
116. Yoshino K., Freeman D. E., Esmond L. T., Parkinson W. H. // *Plan. Space Sci.* 1988. V. 36. N 4. P. 395.
117. Bass A. M., Paur R. J. // *In Proceedings of the Quadrennial Intern. Ozone Symposium /ed. by J. London (NCAR, Boulder, CO, 1981). V. 1. P. 140–145; in Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium. (Greece, 3–7 Sept. 1984)/ed. by C.S. Zerefos and A. Ghazi (D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1985). P. 606–616.*
118. Daumont D., Brion J., Malicet J. // *Plan. Space Sci.* 1983. V. 31. P. 1229.
119. Malicet J., Brion J., Daumont D. // *In Atmospheric Ozone, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symp. (Halkidiki, Greece, 3–7 Sept. 1984), ed. by C.S. Zerefos and A. Ghazi (D. Reidel, Dordrecht, Holland, 1985). P. 617–621.*
120. Brion J., Daumont D., Malicet J. // *J. de Phys. Lett. (Paris).* 1984. V. 45. N 2. P. L 57.
121. Brion J., Daumont D., Malicet J., Marché P. // *J. De Phys. Lett. (Paris).* 1985. V. 46. N 3. P. L105.
122. Mauersberger K., Barnes J., Hanson D., Morton J. // *Geophys. Res. Lett.* 1986. V. 13. N 7. P. 671.
123. Mauersberger K., Hanson D., Barnes J., Morton J. // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. ND7. P. 8480.
124. Barnes J., Mauersberger K. // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. ND12. P. 14861.
125. Molina L. T., Molina M. J. // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. ND13. P. 14501.
126. Cacciani M., di Sarra A., Fiocco G., Amoroso A. // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. ND6. P. 8485.
127. Каченко С. Н., Журавлев В. Е., Попович М. П. и др. // *ЖФХ.* 1980. Т. 54. N 9. С. 2289.
128. Levene H. B., Valentini J. J. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 5. P. 2594.
129. Valentini J. J. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 96. N 4. P. 395.
130. Valentini J. J., Gerrity D. P., Phillips D. L. et al. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. N 12. P. 6745.
131. Jakowlewa A., Kondratjev V. // *Phys. Z. der Sowiet.* 1932. V. 1. N 4. P. 471; 1936. V. 9. N 1. P. 106.
132. Johnson B. R., Kinsey J. L. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. N 12. P. 7638.
133. Chalonge D., Lefèbvre L. // *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1933. V. 197. P. 444.
134. Katayama D. H. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. N 11. P. 6809.
135. Eberhardt W. H., Shand W. // *J. Chem. Phys.* 1946. N 14. P. 525.
136. Banichevich A., Peyerimhoff S. D., Beswick J. A., Atabek O. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 9. P. 6580.
137. Yamashita K., Morokuma K., Le Quere F., Leforestier C. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 191. N 6. P. 515.
138. Le Quèrè F., Leforestier C. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 189. N 6. P. 537.
139. Adler-Golden S. M., Steinfeld J. I. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 76. N 3. P. 479.
140. Imre D. G., Kinsey J. L., Field R. W., Katayama D. H. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. N 14. P. 2564.
141. Иванов В. С., Лавровская Н. П., Совков В. Б. // *Оптика и спектроскопия.* 1988. Т. 65. N 1. С. 38.

142. Adler-Golden S. M. // J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 1983. V. 30. N 2. P. 175.
143. Atabek O., Bourgeois M.T., Jacon M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 12. P. 6699.
144. Tannor D.J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. N 8. P. 2772.
145. Kleindienst T., Bair E.J. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 49. N 2. P. 338.
146. Kleindienst T., Burkholder J.B., Bair E.J. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. N 1. P. 117.
147. Chasman D., Tannor D.J., Imre D.G. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. N 11. P. 6667.
148. Farantos S.C. // Chem. Phys. 1992. V. 159. N 3. P. 329.
149. Le Quèrè F., Leforestier C. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 1. P. 247.
150. Le Quèrè F., Leforestier C. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 2. P. 1118.
151. Johnston B.R., Kinsey J.L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 3. P. 1525.
152. Heller E.J. // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 368.
153. Baiamonte V.D., Snelling D.R., Bair E.J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 2. P. 673.
154. Sulzer P., Wieland K. // Helv. Phys. Acta. 1952. N 25. P. 653.
155. Zittel P.F., Little D.D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 11. P. 5900.
156. Paek T. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N 11. P. 4765.
157. Farantos S.C., Taylor H.S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 7. P. 4887.
158. Johnson B.R., Kinsey J.L. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. N 14. P. 1607.
159. Jones I.T.N., Wayne R.P. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1070. A319. P. 273; 1971. A321. P. 409.
160. Gauthier M., Snelling D.R. // Chem. Phys. Lett. 1970. N 5. P. 93.
161. Gauthier M., Snelling D.R. // J. Chem. Phys. 1971. N 54. P. 4317.
162. Gilpin R., Schiff H.I., Welge K.H. // J. Chem. Phys. 1971. N 55. P. 1087.
163. Lee L.C., Black G., Sharpless R.L., Slange T.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. N 1. P. 256.
164. Sparks R.K., Carlson L.R., Shobatake K. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 2. P. 1401.
165. Daniels M.J., Wiesenfeld J.R. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 1. P. 321.
166. Moortgat G.K., Kudzusz E., Warneck P. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 2. 1977. N 73. P. 1216.
167. Valentini J.J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. N 12. P. 6757.
168. Moortgat G.K., Kudzusz E. // Geoph. Res. Lett. 1978. V. 5. N 3. P. 191.
169. Manzanares E.R., Suto M., Lee L.C., Coffey D., Jr. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 3. P. 5027.
170. Basch H. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. N 21. P. 6047.
171. Kosugi N., Kuroda H., Iwata S. // Chem. Phys. 1981. V. 58. N 2. P. 267.
172. Ridley B.A., Atkinson R., Welg K.H. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 3878.
173. Taherian M.R., Slinger T.G. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 12. P. 6246.
174. Radwan T.N., Turner D.W. // J. Chem. Soc. 1966. A1. P. 85.
175. Dyke J.M., Golob L., Jonathan N. et al. // Chem. Soc. Farad. Trans. 2. 1974. V. 11. P. 1828.
176. Moseley J.T., Ozenne J.-B., Cosby P.C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 1. P. 337.
177. Katsumata S., Shiromaru H., Kimura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57. N 7. P. 1784.
178. Omura I. // Bull. Res. Inst. Appl. Electr. 1954. N 6. P. 15.
179. Herron J.T., Schiff H.I. // J. Chem. Phys. 1956. N 24. P. 1266.
180. Watanabe K. // J. Chem. Phys. 1957. N 26. P. 542.
181. Cedeabraum L.S., Domcke W., von Niessen W., Kraemer W.P. // Mol. Phys. 1977. V. 34. N 2. P. 381.
182. Padial N., Csanak G., McKoy B.V., Langhoff P.W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 8. P. 4581.
183. Malquist P.-A., Agren H., Roor B.O. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. N 5. P. 444.
184. Koopmans T. // Physica. 1933. V. 1. N 2. P. 104.
185. Chong D.P., Herring F.G., McWilliams D. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 1975. N 7. P. 445.

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН
Москва

Поступила в редакцию
20 сентября 1993 г.

I. M. Sizova. Electronic Spectroscopy of Ozone. Part III. The Main UV Spectrum – Far UV Region.

This paper is the third and the last part of the overview of spectroscopic literature on the electronic structure and electronic absorption spectra of the ozone molecule in the spectral range from near IR to the far UV region. The overview is based on the data of theoretical and experimental studies performed till 1992.

This part of the overview presents the data on interaction between the ozone molecule and UV radiation within the main ozone absorption band (Hartley absorption band) including the region of the first ionization potentials.