

**И.М. Сизова**

## **ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОЗОНА. II. ВИДИМЫЙ СПЕКТР – БЛИЖНИЙ УФ**

Работа является второй частью обзора по электронной структуре и электронным спектрам поглощения озона от ближнего ИК до дальнего УФ, охватывающего экспериментальные и теоретические исследования по 1991 год включительно.

В данной части представлены сведения о взаимодействии молекул озона с излучением видимого диапазона (полоса Шапнюи) и ближнего УФ (полосы Геггинса).

Первая часть обзора по электронной спектроскопии озона, включающая в себя общие сведения об электронных спектрах поглощения и структуре электронных уровней и подробную информацию об энергетической области вблизи границы диссоциации основного состояния, опубликована в журнале <Оптика атмосферы и океана>. 1993. Т. 6. N5. С. 481–624 и далее в тексте цитируется как (Ч. I). Поскольку списки литературы обеих частей в значительной мере перекрываются, для удобства восприятия и преемственности частей обзора список литературы настоящей работы вначале повторяет список из (Ч. I) под теми же номерами, а затем дополнен новыми ссылками.

Нумерация римскими цифрами областей в заголовках ниже соответствует нумерации областей, на которые разбит приведенный на рис. 2 (Ч. I) общий спектр поглощения озона от диссоциационного предела 1,05 эВ до ионизационного континуума (вплоть до 30 эВ), полученный в работе [21] методом спектра электронных потерь под малыми углами при энергии падающего электрона 300 эВ.

### **1. Спектр поглощения O<sub>3</sub> в видимом диапазоне. Полоса Шапнюи 2–2,3 эВ (область II)**

#### *1.1. Идентификация электронного перехода*

Известная диффузная полоса поглощения озона в видимой области (540–620 нм), открытая в 1882 году [3], согласно теоретическим расчетам, соответствует слабому дипольно-разрешенному переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_1$  (сила осциллятора  $f \approx (2-3) \cdot 10^{-5}$  – см. табл. 3 (Ч. I)) и, возможно, также переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$  – электронно дипольно-запрещенному, но разрешенному по антисимметричному растяжению.

В настоящее время предложено два механизма интерпретации взаимодействия света с озоном в полосе Шапнюи. Согласно первой схеме, основанной на сопоставлении расчетного и экспериментального положений полосы и сил осциллятора перехода, это, главным образом, переход  $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_1$ . Хотя, как видно из рис. 3 (Ч. I), минимум поверхности  $1^1B_1$  лежит значительно ниже соответствующих ей продуктов диссоциации  $O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ , сильное взаимодействие через антисимметричное растяжение состояния  $1^1B_1$  с диссоциативным (или слабо связанным) состоянием  $1^1A_2$ , коррелирующим с осколками  $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)$  [22] (в симметрии  $C_s$  оба состояния являются состояниями одной симметрии  $1A''$  и, следовательно, взаимодействуют, отталкиваясь в области пересечения), приводит к тому, что практически в полосе Шапнюи происходит преддиссоциация с образованием невозбужденных продуктов, что и наблюдается в экспериментах по поглощению [50, 85, 87, 91 – 96] и анализу продуктов диссоциации [97–100].

В работах [76, 101] предложен другой механизм взаимодействия в полосе Шапнюи. Согласно этой схеме, из  $X^1A_1$  происходит поглощение в метастабильное (слабо связанное) состояние  $1^1A_2$ , не распадающееся, по крайней мере, за  $\sim 200$  мкс. Распад состояния  $1^1A_2$  (в ко-

лебательно-возбужденное основное состояние или на  $O + O_2$ ) происходит либо в результате столкновительных процессов, либо из-за пересечения с основным электронным состоянием, либо обусловлен флуоресценцией (с учетом принципа Франка–Кондона). Однако механизм, предложенный в работах [76, 101], основан на косвенных экспериментальных данных – на наблюдении переходного спектра поглощения в УФ при фотолизе в полосе Шапной, отличии этого спектра от переходного спектра для колебательно-возбужденного основного состояния [102 – 104], на совпадении максимума в переходном спектре ( $\sim 320$  нм) с энергией дипольно-разрешенного перехода  $1^1A_2 \rightarrow 2^1B_1$  ( $\sim 3,8$  эВ [7]) и отсутствии диссоциации  $O_3$  при видимом фотолизе за  $t \approx 200$  мкс. Кроме того, большинство расчетов не дает связанной по отношению к диссоциации потенциальной поверхности состояния  $1^1A_2$  (см. рис. 3 в Ч. I).

Собственно, вторая схема процесса поглощения в полосе Шапной не противоречит первой, т.к. возбуждение  $1^1A_2$  может происходить и не непосредственно из  $X^1A_1$ , а через  $1^1B_1$  в результате взаимодействия поверхностей  $1^1B_1$  и  $1^1A_2$ , как уже упоминалось выше. Все зависит от временных характеристик поглощения, перехода между потенциальными поверхностями и распада  $O_3$  и (или) релаксации в основное состояние. Поэтому для окончательного выбора модели необходимо исследование временной зависимости диссоциации в полосе Шапной и временной зависимости флуоресценции, как это было сделано для УФ полосы Гартли, с более точным определением квантового выхода диссоциации.

Несколько иная точка зрения на схему перехода была недавно высказана в работах [50] и [66] на основе наблюдения в полосе Шапной двух разных структур. Авторы [66] измеряли спектр поглощения озона не только в газовой фазе, но и в растворе  $CCl_4$  при комнатной температуре, а также при температуре  $77^\circ K$  в растворе  $O_2$  и в твердой фазе озона (пленка).

Учитывая малое значение силы осциллятора озона в полосе Шапной ( $f \mid 3,2 \cdot 10^{-5}$ ) и анализируя сдвиг спектра, его уширение и изменение отношения сечений в разных областях спектра, авторы пришли к выводу, что вероятнее всего полоса Шапной соответствует переходу одновременно в два состояния по энергии, близкие к вырождению. Одно из этих состояний, определяющее основной контур полосы, это, по мнению авторов, упомянутое выше  $1^1A_2$  состояние, а другое, определяющее колебательную структуру полосы, – это одно из триплетных состояний, предположительно  $1^3A_2$  или  $1^3B_2$ . Такая схема согласуется с характером трансформации спектра в окружении растворителей и в твердом состоянии, однако, в основном, анализ этой трансформации является качественным и не может претендовать на строгость.

Количественное подтверждение двухпереходной (точнее, не менее, чем двухпереходной, модели полосы Шапной было получено в работе Андерсона и соавторов [50] при сравнительном анализе спектров двух изотопов  $^{16}O_3$  и  $^{18}O_3$ . Ранее этой же группой авторов [49] аналогичным образом были исследованы примыкающие к полосе Шапной с длинноволновой стороны полосы Вульфа и определена адиабатическая энергия поверхности  $1^1A_2$  в предположении, что полосы Вульфа соответствуют переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$  (см. об этом подробнее в Ч. I). Теперь же авторами [50] показано, что полоса Шапной соответствует переходу, по крайней мере, в два сильно перемешанных между собой электронных состояния. Одно из них – верхнее, определяющее большую часть наблюдаемого спектра, – это состояние  $1^1B_1$  с адиабатической энергией  $16500 \text{ см}^{-1}$  ( $2,05$  эВ), которому и ранее приписывалась полоса Шапной. Из-за близости углов состояний  $X^1A_1$  и  $1^1B_1$ , и заметного различия в длинах связей (см. табл. 2 в Ч. I) структура этого перехода является в основном простой прогрессией в моде  $\nu_1$ . Согласно [50] это прогрессия  $X^1A_1(000) \rightarrow 1^1B_1(\nu'_1, \nu'_2 = 2, 0)$  с  $\omega'_1 \approx 1210 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega'_2 \approx 640 \text{ см}^{-1}$ , причем, в отличие от считавшегося раньше  $\nu'_2 = 0$  (Вульф), здесь  $\nu'_2 = 2$ .

Второе электронное состояние полосы Шапной (по [50]) имеет адиабатическую энергию  $15750 \text{ см}^{-1}$  ( $1,95$  эВ), всего лишь на  $750 \text{ см}^{-1}$  меньше  $1^1B_1$ . Это состояние авторами [50] приписывается одному из двух нижних триплетных состояний  $2^3B_2$  и  $1^3B_1$ , предположительно,  $2^3B_2$ . Оно порождает полосу вблизи  $17414 \text{ см}^{-1}$  и, вероятно, ответственно за особенности спектра в конденсированной фазе, наблюдаемые авторами [66].

Таким образом, модель Андерсона [50] близка к модели Ваида и соавторов в [66], с той лишь разницей, что в [50] основная часть спектра приписана переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_1$ , а в работе

[66] – переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$ . При этом авторы [50] не отрицают, что состояние  $1^1A_2$  также играет некую роль в полосе Шапнюи. Во-первых, потому, что примыкающие к полосе Шапнюи с красной стороны полосы Вульфа ( $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$  [66]) отчасти возмущают и крыло полосы Шапнюи, и, во-вторых, в полосе Шапнюи продукты диссоциации получаются в основных состояниях  $O + O_2$  (см. подробнее ниже). Состояние  $1^1A_2$  коррелирует с этими состояниями осколков и является диссоциативным состоянием  $O_3$ , в то время как  $1^1B_1$  коррелирует с возбужденными продуктами  $O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$  и является связанным состоянием. Это значит, что по модели Андерсона [50] в какой-то момент после поглощения (или в процессе его) должен быть быстрый внутренний переход из состояния  $1^1B_1$  в состояние с продуктами  $O + O_2$ , возможно, что и в  $1^1A_2$ .

Этот последний факт нуждается в тщательном исследовании и отчасти напоминает ситуацию в полосе Гартли, хотя и имеются два существенных отличия. Первое заключается в том, что в полосе Гартли реализуются оба диссоциационных канала (см. подробнее в следующих частях обзора), а в полосе Шапнюи только один и только с невозбужденными продуктами. Второе отличие состоит в следующем. В работе [50] был проделан Фурье анализ спектра, аналогичный анализу полосы Гартли для выявления природы ее пиков. И этот анализ показал, что полоса Шапнюи имеет значительно проще и четче структуру, чем полоса Гартли, что говорит о более простой структуре верхних поверхностей перехода. Все это нуждается в дальнейшем комплексном исследовании как в экспериментах, так и в теоретических расчетах *ab initio* с моделями потенциальных поверхностей. Особенно интересен здесь параллельный анализ полос Шапнюи и Гартли близкими методиками. Такие работы уже ведутся, например, Валентини с соавторами по анализу продуктов фотолиза (см. ниже).

В недавно опубликованной работе Баничевича и соавторов [136] предложен еще один более обоснованный вариант двухпереходной модели полосы Шапнюи. В отличие от [50, 66], эта модель не включает триплетных состояний, а объединяет две основных однопереходных модели, т.е. представляет полосу Шапнюи как переход одновременно в  $1^1A_2$  и  $1^1B_1$ . В расчетах *ab initio* [41, 136] поверхностей  $1^1A_2$  и  $1^1B_1$  в симметриях  $C_{2v}$  и  $C_s$  авторы подтвердили (как уже было показано в [22]), что в диссоционной геометрии  $C_s$   $1^1A_2$  и  $1^1B_1$ , будучи состояниями одной симметрии  $1^1A''$ , пересекаются и отталкиваются, образуя состояния  $C^1A''$  и  $D^1A''$ , в каждое из которых переход из  $X^1A_2$  дипольно разрешен, т.к. оба они являются линейными комбинациями  $1^1A_2$  и  $1^1B_1$ . При вертикальном возбуждении  $1^1B_1$  лежит ниже  $1^1A_2$  (2,10 и 2,16 эВ), а их потенциальные минимумы, также принадлежащие симметрии  $C_{2v}$ , расположены в обратном порядке (1,82 и 1,44 эВ). Пересечение  $1^1A_2$  и  $1^1B_1$  происходит в области Франка–Кондона (Ф–К). Нижнее из образующихся состояний  $C^1A''$  в области Ф–К является отталкивательным, коррелирующим с невозбужденными продуктами, с минимумом вне области Ф–К вблизи сгибового угла  $\vartheta \approx 100^\circ$ ; оно определяет основной контур полосы Шапнюи и продукты фотораспада. Второе состояние  $D^1A''$  в области Ф–К является связанным (геометрия его минимума недалеко от геометрии  $X^1A_1$ ) и коррелирует с возбужденными продуктами; переход в него определяет колебательную структуру коротковолновой части полосы, причем из-за заметного непостоянства дипольных моментов переходов  $X^1A_1 \rightarrow C^1A''$  и  $X \rightarrow D$  (также рассчитанных *ab initio* в [136]) двугорбый максимум полосы соответствует переходам в  $v'_1 = 2$  и 3, а переходы в  $v'_1 = 1$  и 2 попадают на длинноволновую часть полосы и не проявляются на фоне общего контура из-за малой интенсивности. Авторы [136], взяв одномерный срез поверхностей  $C^1A''$  и  $D^1A''$  в симметрии  $C_s$ , количественно рассчитали полосу Шапнюи в предположении независимости поглощений в  $C$  и  $D$ . Получено хорошее воспроизводство всех особенностей спектра. Остающееся количественное несоответствие (главным образом, общий сдвиг и различие в ширине основного контура), вероятно, обусловлено сдвигом поверхностей относительно нуля, неточностью их наклонов в области Ф–К и рядом использованных упрощений (неучтенные конечность температуры, взаимодействие  $C$  с  $D$ , связь колебаний и вращений, трехмерность движения и т.д.). Кроме того, авторы [136] также показали, что более длинноволновые полосы Вульфа, приписываемые переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$  (см. Ч. I), и их температурная зависимость хорошо описывается в рамках перехода  $X^1A_1 \rightarrow C^1A''$  вблизи его минимума. Дальнейшее под-

тверждение предложенной модели нуждается в экспериментальном исследовании состояния фотофрагментов в полосе Шапнюи, в измерении поглощения между Шапнюи и полосами Геггинса (см. ниже) и в трехмерных расчетах сечения.

### 1. 2. Сечение поглощения

Спектр поглощения озона в полосе Шапнюи довольно подробно исследовался экспериментаторами на протяжении последних 50 лет. Основные результаты приведены на рис. 1 и перечислены в табл. 1, в которую сведена информация о всех экспериментальных данных по измерению сечения поглощения озона в видимом и УФ-диапазонах длин волн.

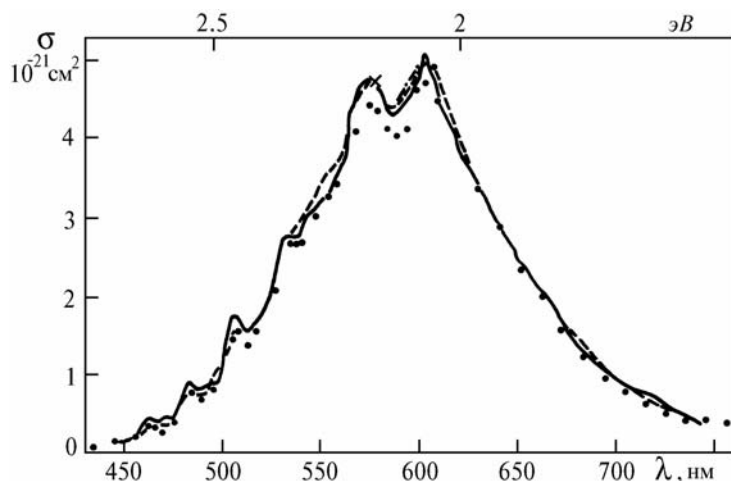


Рис. 1. Спектр поглощения в полосе Шапнюи при комнатной температуре: точки – 300 К, 1953 г. [87, 91]; сплошная линия – 291 К, 1952/53 г. [92–93]; крестик – 294 К, 1961 г. [94]; штриховые – 303 К, 1968 г. [85]; штрихпунктирные – 230 и 299 К, 1990 г. [96]

Температурная зависимость сечения, которая также могла бы дать ценную информацию о динамике поглощения и фотодиссоциации, исследована значительно хуже. Небольшой обзор на эту тему сделан в [96]. Данные о температурной зависимости (в основном 40 – 50-летней давности) довольно противоречивы. С уменьшением температуры сечение несколько возрастает. В ранних работах (40-х годов, см. ссылки в [96]) это возрастание оценивалось в 10 – 20%, в более поздних работах считалось (и подтверждается в настоящее время), что возрастание не превышает 1 – 3% и лежит в пределах ошибки измерения. Так, в работах Вигру [92, 93] было показано, что в диапазоне температур 181 – 353°К температурный эффект не превышает  $\pm 2\%$ . В одной из последних работ Аморузо и соавторов [96], хотя и на небольшом интервале длин волн вблизи максимума полосы Шапнюи (590 – 610 нм), вопросу анализа температурной зависимости сечения было уделено особое внимание. При точности измерения  $\sim 2\%$  авторы получили рост сечения при переходе от 299 к 230°К в пределах 1%. Из статистического анализа своих данных они склонны считать, что изменение температуры дает скорее сдвиг полосы ( $\sim 0,13$  нм в сторону коротких длин волн при переходе от 299 к 230°К), чем рост сечения. Зависимость спектра от давления в экспериментах не наблюдалась (см. раздел 1 в Ч. I). Исследовался в полосе Шапнюи также и КР-спектр (см. обзор работ в [63]).

### 1. 3. Анализ продуктов фотолиза

Хотя это и возможно энергетически (по спиново-запрещенному каналу, см. табл. 1 в Ч. I), до настоящего времени в полосе Шапнюи не наблюдалось образования электронно-возбужденных продуктов диссоциации, а вероятность диссоциации на невозбужденные продукты оценивается в единицу с точностью до нескольких процентов [97, 99, 100, 127].

Из схемы, приведенной на рис. 3 в Ч. I, ясно, что для любого из предложенных механизмов возбуждения озона в полосе Шапнюи сложная структура пересекающихся поверхностей разной симметрии с разными каналами диссоциации должна приводить к нетермическому распределению энергетических состояний продуктов диссоциации, зависящему от энергии поглощенного

озоном кванта излучения. Имеющиеся экспериментальные данные по энергетическим состояниям фотофрагментов в полосе Шапной подтверждают это и приведены в табл. 2, где для методик измерения введены аббревиатуры: ХИ – химионизационная регистрация фотофрагментов с использованием времяпролетной техники и вращения плоскости поляризации излучения; БКАРСс – бесстолкновительная КАРС-спектроскопия  $O_2$ , а распределение поступательной энергии атомарного кислорода в [97] получено в предположении, что  $E_0 = 2 E_{O_2}$ .

Таблица 1

Авторы, год, ссылки, примечания	Источник света	Спектральная область $\lambda$ , нм	Спектральное разрешение $\pm \Delta\lambda$ , нм	$T, ^\circ K$	Ошибка сечения, %
1	2	3	4	5	6
Vigroux, 1952–1953, [92, 93] Для $\lambda = 365\text{--}385$ нм представлен лишь качественный вид спектра и положения экстремумов	лампа: непрерывный спектр + отдельные линии	230–245 245–313  313–340  340–346 346–365 365–385 407–483 483–530 530–650  650–740		291 181; 198; 214 229; 243; 291 181; 198; 214 229; 243; 291 323; 358; 393 291; 323; 358 393 291 291 291 181; 291 181; 291; 323 358; 393 291	
Inn, Tanaka, 1953, [87, 91]	лампа: непрерывный спектр	200–352 434–756	1 1	300 300	5 5
Tanaka, Inn, Watanabe 1953–1956 [88, 105] Приведены только графики сечений		105–220		~ 298	10
Ogawa, Cook, 1958, [106]	лампа: линейчатый спектр	52–135		~ 298	< 20
Hearn, 1961, [94]	линии ртути	253,65 289,36 296,73 302,15 334,15 576,96	$\approx 0,09$ $\leq 0,01$ $\leq 0,01$ $\leq 0,01$ $\leq 0,01$ $\leq 0,01$	295 292 295 293 293 294	$\approx 2,5$ $\approx 2,5$ $\approx 2,5$ $\approx 2,5$ $\approx 2,5$ $\approx 2,5$
Jones, Davidson, 1962, [107] Кроме $T=298$ К приведены лишь графики относительных сечений		248,5 297,5		300–900 300–900	~ 2 ~ 2
DeMore, Raper, 1964, [108]	лампа: непрерывный спектр	200–310	0,2	77,4–жидкий азот; 87,5–жидкий Ar; 81,5–жидкий CO; ~ 300	4
Griggs, 1968, [85] Приведены только графики сечений	лампа: непрерывный спектр	200–850	УФ–0,2; видимый–1,5	~ 303	$\leq 1,5$ для 200–300нм; до 6 для $\lambda > 300$ нм
Simons, Paur, Webster, 1973, [109] Приведены только графики сечений при $T = 300$ и $195^\circ K$		200–370		195; 300; 333	
Celotta, Mielczarek, Kuyatt, 1974, [21] Приведены только графики сечений	спектр потерь высокоэнергетичных электронов при рассеянии под малыми углами (дипольно-разрешенные переходы)	40–1244	~ 0,035 эВ	~ 298	

1	2	3	4	5	6
Swanson, Celotta, 1975, [68] Приведены только графики сечений	спектр потерь электронов припороговой энергии при рассеянии под большими углами (дипольно-запрещенные переходы)	550 – 950		~ 298	
Moortgat, Warneck, 1975, [110]	ксеноновая лампа: непрерывный спектр	297,5 – 330	0,3	298	
Hanvey, McGrath, 1975, [111] Приведены только графики сечений относительно $T = 298$ К	кварцево-йодная лампа	220; 230 240; 270 290; 300		295 – 373	
Arnold, Comes, Moortgat, 1977, [112]	водородная и ртутная лампы	295 – 320	0,05	298	$\leq 1$
Fairchild, Lee, 1978, [113]		250 – 300			
Katayama, 1979, [46] Анализ структуры спектра и изотопического эффекта для $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ ; приведены лишь графики отдельных областей	водородная лампа, калибровка по ртутным линиям	310 – 360	$\leq 7\text{см}^{-1}$ (<холодные> полосы) $\leq 10\text{см}^{-1}$ (<горячие> полосы)	~ 298; 196 (сухой лед)	
McDade, McGrath, 1980, [103] Приведены только графики сечений	ксеноновая лампа	250 – 350	2	293	
Bass, Paur, 1981, [95] Аннотация доклада на X Межд. конференц. по фотохимии (1981 г.); калибровка по сечению для $\lambda = 254$ нм из [94]		200 – 700	0,025	200 – 300	$\leq 2$
Astholz, Croce, Troe, 1982, [114] Приведены данные для $T = 300$ ; 500; 720; 900°К	ксеноновая лампа	210 – 325	3	300 – 1050	
Freeman, Yoshino, Esmond, Parkinson, 1984, [115] Данные на магнитной ленте; приведены сечения только для 323–327 нм и 4-х линий ртути: 289; 297; 302 и 334 нм	ксеноновая лампа: непрерывный спектр	240 – 350	0,003	195	~ 1
Bass, Paur, 1981–1984, [117] Калибровка по сечению для $\lambda = 254$ нм из [94]	непрерывный спектр + линии ртути	245 – 350 через 0,05 нм	0,025	200 – 300	
Brion, Daumont, Malicet, 1983–1985, [118–120]		253,65 289,36 296,73 302,15 334,15 310 – 350	~ 0,012 ~ 0,012 ~ 0,012 ~ 0,012 ~ 0,012 ~ 0,012	298 298 298 298 298 223; 294	310 – 325 нм: 2 325 – 340 нм: 4 340 – 350 нм:
Brion, Daumont, Malicet, Marche, 1985, [121] Сравнительный анализ всех литературных данных для линий Hg	5 линий ртути	253,65 289,36 296,73 302,15 334,15		298 298 298 298 298	
Mauersberger, Barnes, Hanson, Morton, 1986–1987, [122–123]	линия ртути	253,65		297,5	0,7
Molina, Molina, 1986, [125] Приведены только средние данные через 0,5 нм для $T = 226$ и 298°К	дейтериевая лампа: непрерывный спектр + линии ртути	185 – 350 через 0,002	0,07	226 – 298	$\leq 1$
Barnes, Mauersberger, 1987, [124]	линия ртути	253,65		195 – 351	0,7
Yoshino, Freeman, Esmond, Parkinson, 1988, [116]	13 линий ртути	238 – 335	0,001	195; 228; 295	0,7
Sacciani, di Sarra, Fiocco, Amoruso, 1989, [126] Приведены сечения только для $T = 220$ и 293°К	ксеноновая лампа: непрерывный спектр + линии ртути	339 – 355	0,0012	220–293	3 – 4

1	2	3	4	5	6
Amoruso, Cacciani, di Sarra, Fiocco, 1990, [96] Приведены величины скользящего среднего по 0,5 нм	ксеноновая лампа	590 – 610	0,05	230; 299	2
Anderson, Maeder, Mauersberger, 1991, [50] Анализ структуры и изотопического эффекта для $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ ; приведены только графики		450 – 830	0,5	298	

Таблица 2

$\lambda$ , нм	Источник излучения	Метод измерения	$\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$		Поступательная энергия $E$	Авторы, год, ссылка
			Колебательные состояния $\nu$	Вращательные состояния $J$		
600	<i>dye</i> -лазер Chromatix CMX - 4	ХИ	0 : 1 : 2 $\approx$ 64 : 26 : 10		$E_0 \geq 0,3$ эВ с угловым распределением $f(\nu) \approx 0,25 + \sin^2 \nu$	Fairchild et al. 1978, [97]
532	2-я гармоника YAG:Nd $^{3+}$ -лазера	бКАРСс	18%; $\nu = 0 - 4$ ; инверсия $\nu = 2$ и 3	16%; $J_{\max} \approx 31 - 37$	66%	Valentini et al. 1981/83, [98, 99]
578 $\pm$ 2	перестраиваемый <i>dye</i> -лазер	бКАРСс	17%; $\nu = 0 - 4$ ; инверсия $\nu = 2$ и 3	18%; $J_{\max} \approx 31 - 37$	65%	Valentini et al. 1981/83, [98, 99]
532+ 578 $\pm$ 2	2-я гармоника YAG:Nd $^{3+}$ -лазера+ <i>dye</i> -лазер	бКАРСс	18%; $\nu = 0 - 4$ ; инверсия $\nu = 2$ и 3	15%; $J_{\max} \approx 31 - 37$	67%	Valentini et al. 1981/83, [98, 99]
9 линий 560;572; 591;596; 599;606; 609;625; 638	<i>dye</i> -лазер на родаминах 610 и 590; накачка 2-й гармоникой YAG:Nd $^{3+}$ -лазера	бКАРСс	$\sim 10\%$ ; не зависит от $\lambda$ ; $\nu = 0 - 4$ ; слабая инверсия $\nu = 2$ и 3	$\sim 24\%$ ; только нечетные $J \geq 19$ ; большие $J_{\max}$ , уменьшающиеся с ростом $\lambda$ и $\nu$ ; $\Delta J \approx \Delta J_{\text{комн}} \approx (0,25 - 0,3)$ $\Delta J_{\text{больш}} \text{ при } J_{\max}$	$\sim 66\%$ ; узкое и <горячее> распределение	Levene et al. 1987, [100]

Анализ распределений фотофрагментов, дающий информацию о структуре потенциальных поверхностей и динамике мономолекулярного распада, был проделан в работах Валентини и соавторов из Лос-Аламоса [98–100] (см. табл. 2), где методом лазерной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (КАРС) исследовались колебательно-вращательные распределения невозбужденного молекулярного кислорода  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , получающегося при диссоциации  $\text{O}_3$  на длинах волн 532 и 578  $\pm$  2 нм [98, 99], а также на 9 длинах волн из диапазона 560 – 638 нм [100] (в [100] использованы значительно более узкие линии, чем в [98, 99]). Были приняты меры, чтобы и диссоциация и последующие КАРС-спектры получались в бесстолкновительном режиме ( $\Delta\tau_{\text{лаз}} \ll \tau_{\text{дисс-зонд}} \ll \tau_{\text{столкн}}$ ), а для выявления зависимости распределений от длины волны фото-диссоциации поочередно каждый из двух пучков, используемых в КАРС-спектроскопии, задерживался относительно другого на 4 нс так, чтобы диссоциация  $\text{O}_3$  полностью осуществлялась лишь одним пучком, но в то же время пучки пересекались по времени для последующего получения КАРС-спектра ( $\Delta\tau_{\text{лаз}} \approx 6$  нс). Результаты эксперимента выявили следующие особенности механизма распада:

- отсутствие кислорода  $\text{O}_2$  с  $\nu_{\text{кол}} > 4$ , хотя энергетически для  $\lambda < 560$  нм возможно и  $\nu = 6 - 7$ ;
- слабая инверсия заселенностей между  $\nu = 2$  и  $\nu = 3$ ;
- в каждом  $\nu$  распределение по вращению примерно в три-четыре раза уже, чем больцмановское при том же  $J_{\max}$ ;
- $J_{\max}$  весьма велики и увеличиваются с уменьшением  $\lambda$  и  $\nu$ ;
- выделение весьма большой доли энергии в поступательные степени свободы фрагментов.

Теоретический анализ авторами [98 – 100] результатов своих экспериментов показал, что в колебательном распределении продуктов решающую роль играют эффекты Франка – Кондона. Полученные колебательные распределения (а они оказались идентичными для всех длин волн от 532 до 638 нм, кроме  $\lambda = 578$  нм, хотя изменение энергии, выделяющейся в продуктах, при этом составляло более 40%) хорошо укладываются в простую модель колебательно-адиабатического перехода. Резкое отличие распределения по  $\nu$  для  $\lambda = 578$  нм [98, 99] (заселенность для  $\nu = 1$  более чем в 2 раза выше, а для  $\nu = 2 - 4$  ниже, чем на других длинах волн) авторами не объясняется и в более поздней работе [100] предполагается следствием невыясненной ошибки. Что же касается вращательного распределения, то оно достаточно хорошо укладывается в разработанную авторами так называемую <модифицированную импульсивную вращательную модель> [128], учитывающую вклад исходного вращения и сгибового колебания  $O_3$ , а также векторной корреляции вращения, сгибового колебания и процесса распада при соблюдении всех необходимых законов сохранения. Такая схема колебательно-адиабатического вращательно-импульсивного взаимодействия дает определенную информацию о форме и структуре потенциальных поверхностей нижнего и верхнего состояний. Аналогичная ситуация возникает и при анализе полосы Гартли. Примечателен тот факт, что колебательно-вращательные распределения  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  в полосе Шаппюи и  $O_2(^1\Delta_g)$  в полосе Гартли оказались практически одинаковыми по сути, укладывающимися в одну и ту же теоретическую модель. А следовательно, в обоих случаях также похожи структуры электронных переходов и взаимодействие верхних пересекающихся потенциальных поверхностей. Эти особенности поверхностей мы подробнее обсудим в дальнейшем в связи с анализом аналогичных экспериментов Валентины и соавторов в полосе Гартли [129, 130].

#### 1.4. Выводы

Таким образом, полоса Шаппюи соответствует дипольно-разрешенному переходу из основного электронного состояния  $X^1A_1$  в связанное  $1^1B_1$  (коррелирующее с  $O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ ) и (или) электронно дипольно-запрещенному, но разрешенному по антисимметричному растяжению переходу в диссоциационное или слабо связанное состояние  $1^1A_2$  (коррелирующее с  $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ ). Сильное взаимодействие состояний  $1^1B_1$  и  $1^1A_2$  в симметрии  $C_s$  приводит к преддиссоциации озона на невозбужденные продукты с квантовым выходом  $| 1$  и к неравновесному распределению энергии этих продуктов по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы, зависящему от энергии поглощенного кванта видимого света. Работы последних лет однозначно указывают на то, что полоса Шаппюи определяется двумя качественно различными структурами, а сама полоса соответствует переходу в не менее чем два близко расположенных перемешанных электронных состояния. Возможно, какую-то роль в колебательной структуре спектра играет взаимодействие с близкими по энергии верхнего состояния триплетными состояниями  $1^3A_2$ ,  $1^3B_2$ ,  $2^3B_2$  и  $1^3B_1$ . Сечение поглощения в полосе Шаппюи менее  $10^{-20}$  см<sup>2</sup> и с точностью 1–2% не меняется в зависимости от температуры в диапазоне 180–350 К. В исследованном диапазоне давлений (менее 1 атм) и температур сечение поглощения не зависит от давления (это подтверждает и спектр, измеренный в [66] при значительно меньших давлениях).

## 2. Энергетический диапазон между видимым и УФ-спектрами 2,26 – 3,12 эВ (область III)

Согласно схеме, приведенной на рис. 3 в (Ч. I), в диапазоне энергий между 2,26 (край полосы Шаппюи) и 3,12 эВ (край полос Геггинса) у озона не имеется электронных состояний, за исключением триплетного диссоциативного состояния  $2^3B_2$ , переход в которое запрещен. Поэтому спектр поглощения в этой области представляет собой крылья близлежащих полос с очень малым сечением (в средней части менее  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>).

Измерений в этой области немного (см. рис. 2) и все они были проделаны около 40 лет назад. Температурная зависимость спектра не исследовалась. Для  $\lambda = 370 - 405$  нм в работах [92, 93] был получен лишь качественный вид спектра и порядок величины сечения. Структура спектра в рассматриваемом диапазоне, по-видимому, обусловлена колебательными резонансами в близлежащих электронных состояниях с участием высоколежащих колебательных уровней нижнего или верхнего термов. Со стороны малых длин волн спектр сильно изрезан и



по характеру соответствует примыкающим к ним полосам Геггинса. Со стороны больших длин волн спектр становится более плавным, соответствующим примыкающей полосе Шапнюи.

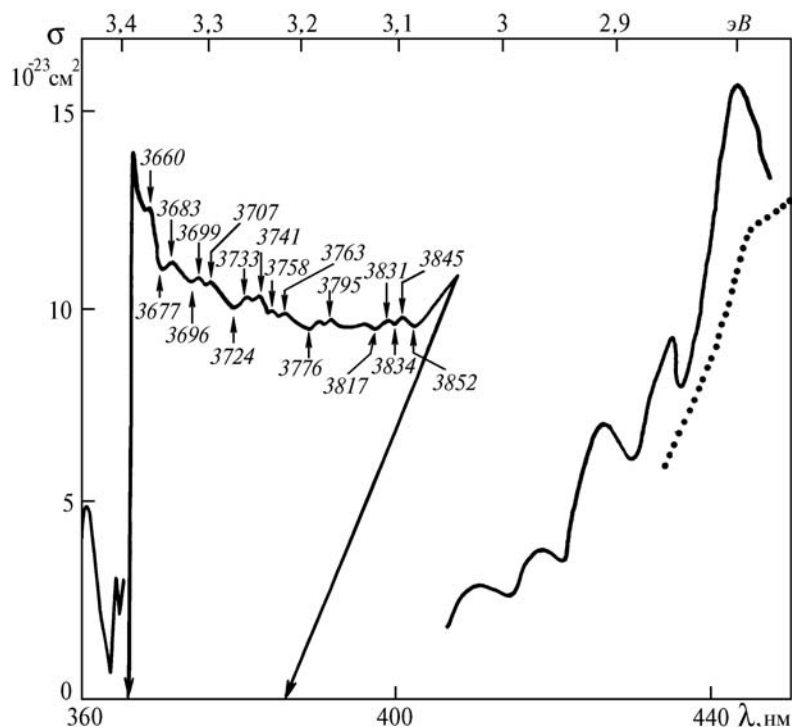


Рис. 2. Спектр поглощения озона в области 360–450 нм (2,7–3,5 эВ) при комнатной температуре: сплошная линия – 291°К, 1952/53 г. [92, 93]; точки – 300°К, 1959 г. [91]. Часть спектра между 366 нм и 386 нм получена в [92, 93] лишь качественно. Этот спектр воспроизведен в верхней левой части рисунка с указанием положений максимумов (сверху графика, в Å) и минимумов (снизу, в Å)

В атмосферной оптике обычно с достаточной для многих задач точностью полагается, что озон не поглощает в рассматриваемом энергетическом диапазоне.

### 3. Ближний УФ-спектр. Полосы Геггинса 3,12 – 4 эВ (область IV)

Полосы поглощения Геггинса (310–390 нм), открытые в 1890 году [4], привлекают большое внимание исследователей. Это связано как с ролью самих полос в атмосферной оптике, так и с тем фактом, что коротковолновая граница полос смыкается с мощной полосой Гартли (основной полосой поглощения атмосферными газами вредного УФ-излучения), причем граница смыкания совпадает с границей диссоциации  $O_3$  на возбужденные продукты  $O(^1D)$  и  $O_2(^1\Delta_g)$ , а, как известно, фотораспад озона является главным источником химически активного возбужденного атомарного кислорода в атмосфере. Поэтому идентификация спектра в полосах Геггинса представляет большой практический интерес. Кроме того, полосы Геггинса интересны сами по себе, как объект для исследования динамики фотодиссоциации малых многоатомных молекул, поскольку являются диффузными вследствие преддиссоциации и имеют ярко выраженную колебательную структуру.

#### 3.1. Идентификация электронного перехода

Спектр в полосах Геггинса имеет четко выраженную колебательную структуру с очень малым сечением континуальной компоненты. Полосы простираются со стороны коротких длин волн от  $\lambda=310$  нм, где они смыкаются со значительно более интенсивной и почти бесструктурной полосой Гартли, до  $\lambda \approx 385$  нм, где находятся уже горячие линии полос.

Начиная с работ Яковлевой и Кондратьева в 30-х годах [131], делались неоднократные попытки идентификации электронного перехода и колебательных полос спектра [7, 22, 45, 46, 48, 71, 72, 90, 109, 134].

Длительное время, основываясь на анализе симметрии перехода, считалось [7, 22, 71, 72, 90, 109] ( и сейчас окончательно не исключено – см. ниже [48, 132, 137, 138] ), что полосы Геггинса относятся к тому же дипольно-разрешенному переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ , что и примыкающая к ним полоса Гартли, а сильное отличие спектров по структуре и интенсивности обусловлено тем, что полоса Гартли соответствует вертикальной части перехода в верхние колебательные состояния  $1^1B_2$  ( сила осциллятора  $f \simeq 10^{-1}$  ( см. табл. 3 в Ч. I ), а полосы Геггинса – невертикальной части перехода в нижние колебательные состояния  $1^1B_2$ , связанные по отношению к диссоциации ( $f \simeq 10^{-4}$ ), вне области Франка–Кондона. Часть спектра полос Геггинса ( в районе 340 нм = 3,65 эВ, так называемая полоса Шалонга – Лефевр [133] ) приписывалась [71] двухэлектронному очень слабому дипольно-запрещенному переходу  $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ , обуславливающему некоторое изменение в характере полос Геггинса около 340 нм.

Подробный количественный анализ полос Геггинса был проведен в [45], основываясь на экспериментальных данных [109]. Из анализа интенсивности полос и симметрии переходов (активности нечетных  $v_3$  состояний, запрещенных по принципу Франка–Кондона для  $C_{2v}$  симметрии) авторы [45] исключили переходы в  $1^1A_2$ ,  $1^1B_2$  и  $1^1B_1$  и идентифицировали все полосы как переходы между состояниями типа  $X^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ . Поскольку, согласно теоретическим расчетам, состояние  $3^1A_1$  лежит на 3–4 эВ выше рассматриваемой области и к тому же дипольно-разрешено из нижнего состояния, то единственным кандидатом остается состояние  $2^1A_1$  (6π) (см. рис. 3 в Ч. I), коррелирующее в адиабатическом приближении с кольцевым озоном. К тому же полученные еще в работе [90] на основе анализа полос данные о равновесной геометрии верхнего состояния перехода Геггинса –  $R = 1,383 \text{ \AA}$  и  $\nu = 90^\circ 36'$ , как видно из табл. 2 в Ч. I, более соответствуют состоянию  $2^1A_1$ , чем  $1^1B_2$ .

Переход  $X^1A_1(4\pi) \rightarrow 2^1A_1(6\pi)$  является двухэлектронным, дипольно-запрещенным, поэтому интенсивность полос Геггинса очень мала. Но здесь необходимо учитывать, что состояние  $2^1A_1$  взаимодействует (в особенности в области смыкания с полосой Гартли) с состоянием  $1^1B_2$ , с основным состоянием  $X^1A_1$  и еще по крайней мере с одним отталкивательным состоянием  $R$ , обеспечивающим распад озона на невозбужденные продукты [83] (как видно из рис. 3 в Ч. I, и  $1^1B_2$ , и  $2^1A_1$  состояния коррелируют с возбужденными продуктами диссоциации  $O(^1D)+O_2(^1\Delta_g)$ ). Грубая схема такого взаимодействия представлена на рис. 1, б в Ч. I. Подробно она будет описана в дальнейшем при анализе перехода в полосе Гартли.

В своих расчетах авторы [45] показали, что полосы Геггинса не содержат континуальной компоненты (по крайней мере, вне непосредственной близости с границей 310 нм, где они возмущаются полосой Гартли), а вращательная ширина линий при  $T = 195 \text{ K}$ , необходимая для получения экспериментальной ширины полос  $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ , должна быть  $25 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (вращательная структура в спектре не разрешена из-за его диффузности). На основе расчетов спектра, используя принцип Франка–Кондона и гармоническое приближение, были получены приведенные в табл. 2 и 3 (Ч. I) значения  $R$  и  $\nu$  равновесной геометрии состояния  $2^1A_1$  (см. также рис. 3 в Ч. I) и сила осциллятора перехода  $f$ . Ширина полос  $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$  и вращательная ширина  $25 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют времени жизни колебательных уровней верхнего электронного состояния  $\sim (1-2) \cdot 10^{-13} \text{ c}$ , т.е. порядка нескольких периодов колебаний ( $\tau_{\text{кол}} \simeq (3-6) \cdot 10^{-14} \text{ c}$ ), что согласуется с представленной на рис. 1, б (Ч. I) схемой взаимодействия связанного состояния  $2^1A_1$  с отталкивательным состоянием  $R$  в области вблизи коротковолновой границы полос Геггинса.

Однако интерпретации полос Геггинса Брандом [45] противоречат более поздние данные Синха и соавторов [48] по измерению спектра методом лазерной флуоресценции в эксперименте по расширению газа в сверхзвуковом пучке с охлаждением озона до такой степени, что стало возможным частично разрешить вращательную структуру ( $T_{\text{вр}} \simeq 3 \text{ K}$ ). Интерпретация этого спектра (авторы исследовали две полосы в районе  $\lambda \sim 325 \text{ нм}$  – переходы в состояния (501) и (600) по классификации в работе [46] ) более согласуется с симметрией верхнего состояния  $C_s$ , чем  $C_{2v}$ , что, как видно из рис. 3 и табл. 2 (см. Ч. I), более подходит переходу  $X^1A_1 \rightarrow 1^1B_2$ , невертикальному переходу в слабосвязанную ( $\sim 0,6 \text{ эВ}$ ) часть поверхности  $1^1B_2$ . То есть полосы Геггинса вновь, как и в первых работах, приписываются тому же переходу, что

и полоса Гартли. Это подтверждает и теоретический франко-кондоновский анализ в симметрии  $C_s$  Адлера–Голдена [63]. В работе [48] даже удалось оценить преддиссоционное время жизни  $1^1B_2$  состояния, приблизительно равное 3,6 фс, что совпадает с оценкой из анализа резонансного рамановского рассеяния в полосе Гартли, а также определить моменты инерции молекулы в  $1^1B_2$  состоянии ( $A = (2,1 \pm 0,4) \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{B} = (0,45 \pm 0,01) \text{ см}^{-1}$ ).

Следует, однако, отметить, что интерпретация спектра в работе [48] существенным образом базируется на предположении, что идентификация одной из анализируемых полос в работе [46] (полосы (501)) неверна и эту полосу следует идентифицировать как (502). Однако автор [46], Катаяма, не согласился с таким предположением и в [134] вновь проанализировал данные своей первой работы. Из исследования изотопического сдвига полосы (501) он пришел к выводу, что она никак не может быть приписана полосе (502). Таким образом, на настоящее время вопрос об идентификации верхнего перехода полос Геггинса по-прежнему остается открытым.

Дополнительные серьезные аргументы в пользу идентификации полос Геггинса как перехода  $X^1A_1$  и  $1^1B_2$  были высказаны недавно Лекьере и Лефорестье в [137, 138]. Неудачи в предшествующем описании полос по этой схеме они справедливо приписали плохому качеству традиционно используемой для расчетов поверхности  $1^1B_2$  из [15]. В [137, 138] авторы сделали новые расчеты *ab initio* поверхностей  $X^1A_1$ ,  $1^1B_2$  и  $2^1A_1$ , которые для удобства использования так же, как и в [15], подогнали под стандартные аналитические функции Сорби–Мюрела. Полученная таким образом поверхность  $1^1B_2$  обладает целым рядом преимуществ по сравнению с [15]: ее энергетические параметры (глубина ямы, барьер) ближе к эксперименту, она имеет более крутой профиль в области Ф–К и минимум в симметрии  $C_s$ , а не  $C_{2v}$ . Трехмерные квантовомеханические расчеты полос с помощью новой поверхности [138] дали хорошее согласие с экспериментами [45, 46], хорошее совпадение положения полос. Продемонстрированная чувствительность расчетов к форме поверхностей отодвигает вопрос окончательной идентификации перехода до получения и всестороннего исследования необходимого качества этих поверхностей.

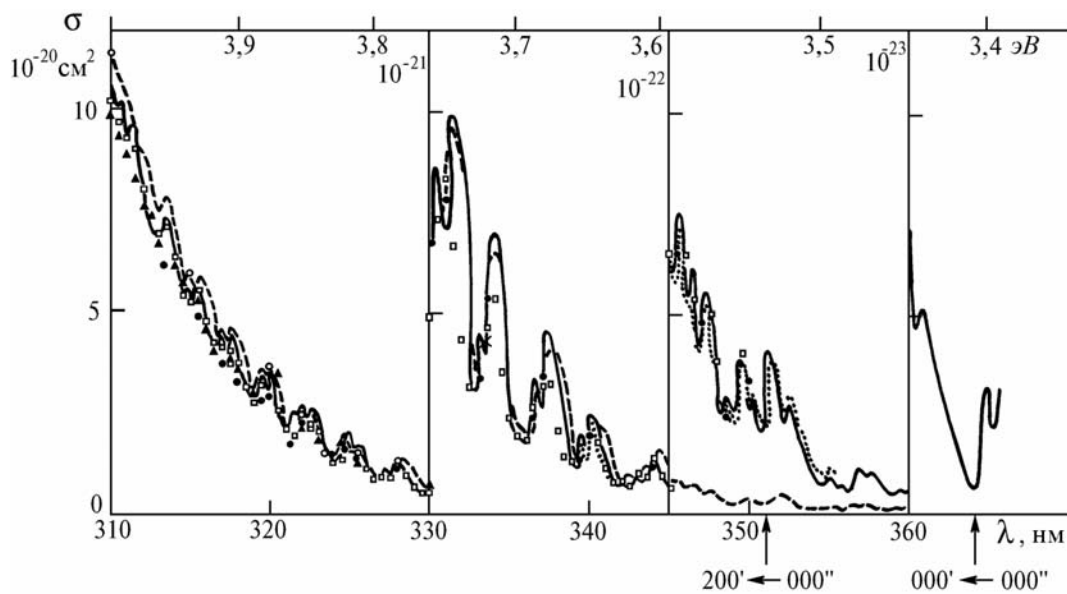


Рис. 3. Спектр поглощения озона в полосах Геггинса при комнатной температуре: сплошные линии – 291°K, 1952/53 г. [92, 93]; крестики – 293 К, 1961 г. [94]; штриховые – 300°K, 1973 г. [109];  $\Delta$  – 298°K, 1975 г. [110];  $\circ$  – 293°K, 1982 г. [114];  $\bullet$  – 294°K, 1984 г. [120];  $\square$  – 298°K, 1986 г. [125]; точки – 293°K, 1989 г. [126]

Подробное исследование структуры полос Геггинса было проведено в [46, 134], где впервые были получены и использованы для расчетов полосы Геггинса изотопа озона  $^{18}\text{O}_3$ . На основе анализа изотопного сдвига спектра автор показал, что предполагаемое до этого [45, 90, 109, 135] положение полосы (000)''  $\rightarrow$  (000)' на  $\lambda = 351,4 \text{ нм}$  ошибочно и что полоса 351,4 нм соответствует переходу (000)''  $\rightarrow$  (200)' (см. рис. 3). Кроме того, автор [46, 134] наблюдал еще две более длин-

новолновых <холодных> полосы  $(000)'' \rightarrow (110)'$  и  $(000)'' \rightarrow (100)'$  в обоих изотопах. Расчетное положение полосы  $(000)'' \rightarrow (000)'$  (кратко 0–0) соответствует приблизительно  $\lambda = 36,7$  нм для  $^{16}\text{O}_3$  и на  $-19$  см $^{-1}$  сдвинуто для  $^{18}\text{O}_3$ . Саму полосу 0–0 наблюдать в [46, 134] не удалось, однако еще в [135] наблюдалась полоса  $\lambda = 368,8$  нм, а также две полосы 355,3 и 359,6 нм, которые могут быть искомыми переходами 0–0,  $(000)'' \rightarrow (110)'$  и  $(000)'' \rightarrow (100)'$ , хотя сами авторы [135] считали их <горячими> полосами. В остальном же автор [46, 134] придерживается той же идентификации прогрессий в полосах Геггинса, что и в [45]. Идентификация симметрии верхнего электронного состояния полос Геггинса в [46, 134] не проводилась.

### 3.2. Сечение поглощения

Спектр поглощения в полосах Геггинса тщательно измерялся многими исследователями на протяжении последних 40 лет. Для температуры, близкой к комнатной, полученные данные приведены на рис. 3. На рис. 4 для отдельных участков спектра показано изменение сечения в зависимости от температуры. А в табл. 1 дан список работ, начиная с 50-х годов, в которых изучался спектр поглощения озона. Температурная зависимость спектра полос Геггинса, как видно из табл. 1, исследовалась в работах [92, 93] (310–346 нм; 180–400°K), [109] (310–370 нм; 195–333°K), [114] (310–325 нм; 300–1050°K); [117] (310–350 нм; 200–300°K), [118–120] (310–350 нм; 223 и 294°K), [125] (310–350 нм; 226–298°K), [116] (линии ртути; 195, 228 и 295°K) и [126] (339–355 нм; 220–293°K). Кривые на рис. 4, б являются типичными для всех полос Геггинса. Рост температуры приводит к сглаживанию структуры спектра. Зависимости спектра от давления во всех перечисленных работах замечено не было (см. замечание в разделе 1 (Ч. I)).

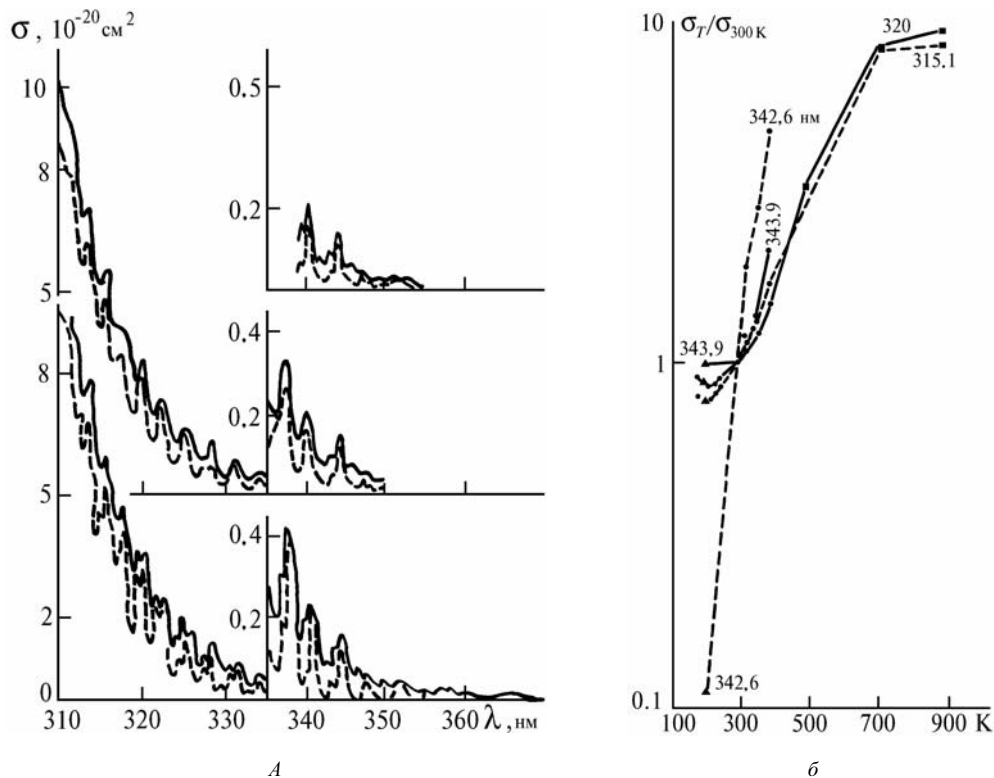


Рис. 4. Влияние температуры на сечение поглощения в полосах Геггинса: а – данные из [109]: сплошная кривая – 300, штриховая 195°K (нижний график); [125]: сплошная – 298, штриховая – 226°K (средний); [126]: сплошная – 293, штриховая – 220°K (верхний). б – изменение поглощения в некоторых максимумах и минимумах спектра. Точки, относящиеся к одной длине волны, соединены прямыми линиями (сплошная линия – для максимумов, штриховая – для минимумов). • [92, 93]; ▲ – [109]; ■ [114]

### 3.3. Анализ продуктов фотолиза

Хотя энергетически в полосах Геггинса возможно образование возбужденных продуктов диссоциации, соответствующие каналы диссоциации запрещены по спину (см. табл. 1 Ч. I), и в экспериментах образование возбужденных продуктов не наблюдалось, за исключением области границы полос 310 нм, которая будет рассмотрена далее при анализе полосы Гартли. Энергетическое состояние продуктов преддиссоциации в полосах Геггинса не исследовалось.

### 3.4. Выводы

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, полосы Геггинса, простирающиеся от ~400 до 310 нм, соответствуют либо слабому дипольно-запрещенному ( $f \approx 10^{-4}$ ) электронному переходу между состояниями  $X^1A_1$  и  $2^1A_1$  (последнее в адиабатическом приближении коррелирует с кольцевым озоном), либо неперпендикулярному переходу в состояние  $1^1B_2$  (в его слабосвязанный локальный минимум ~0,6 эВ). Полоса 0–0 соответствует примерно  $\lambda = 368,7$  нм. Сам спектр является чисто колебательным, диффузным (из-за пересечения с отталкивательным состоянием где-то вблизи 4 эВ [83]), сильно зависящим от температуры, в особенности в областях экстремумов.

Полосы представляют собой прогрессии в основном по моде  $\nu'_1$  верхнего состояния с участием 1–2 квантов мод  $\nu'_2$  и  $\nu'_3$  (согласно расчетам [45, 46, 109],  $\nu'_3 \approx 350\text{--}370$  см $^{-1}$ ), которые становятся нерегулярными вблизи коротковолновой границы 310 нм (при  $\lambda < 313,5$  нм), где накладывается край полосы Гартли (происходит взаимодействие электронных уровней  $2^1A_1$  и  $1^1B_2$ ). Преддиссоциация  $O_3$  в полосах Геггинса приводит к образованию невозбужденных продуктов –  $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ , за исключением узкой области вблизи границы 310 нм. Распад молекул  $O_3$  происходит за время порядка нескольких периодов колебаний в верхнем электронном состоянии ( $\tau_{\text{предис.}} \approx 3,6$  фс [48]). Зависимости спектра полос Геггинса от давления в исследованном диапазоне давлений и температур обнаружено не было. Полосы при  $\lambda < 310$  нм наблюдать не удавалось вследствие наложения более мощной полосы Гартли.

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.P. // 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. Celotta 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. 194. 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. V. 57. P. 5331.
54. Weiss M. J., Berkowitz J., Appelmann 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., 1963. Гл. VII.
62. Kurylo M. J., Braun W., Kaldor A. // *Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 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. of Quant. Spectr. Rad. Trans.* 1991. V. 46. N 2. P. 73.
65. Spencer 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., Курепа М. X-th 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., 1949. С. 520–521.
74. Lefebvre 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. // In: *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. 2592.
93. Vigroux E. // *Annal. Phys.* 1953. V. 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. V. 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. 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 J. R., Parkinson W. H. // *Plan. Space Sci.* 1988. V. 36. N 4. P. 395.
117. Bass A. M., Paur R. J. // *Proceedings of the Quadrennial Intern. Ozone Symp.* / Ed. by J. London (NCAR, Boulder, CO, 1981). V. 1. P. 140–145; 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. 606–616.
118. Daumont D., Brion J., Malicet J. // *Plan. Space Sci.* 1983. V. 31. P. 1229.
119. Malicet J., Brion J., Daumont D. // *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. L57.
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. Geoph. Res.* 1987. V. 92. ND7. P. 8480.
124. Barnes J., Mauersberger K. // *J. Geoph. Res.* 1987. V. 92. ND12. P. 14861.
125. Molina L. T., Molina M. J. // *J. Geoph. Res.* 1986. V. 91. ND13. P. 14501.
126. Cacciani M., di Sarra A., Fiocco G., Amoroso A. // *J. Geoph. Res.* 1989. V. 94. ND6. P. 8485.
127. Ткаченко 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 Sowjet.* 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., Lefebvre 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. V. 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 Quéré F., Leforestier C. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 191. N 6. P. 515.
138. Le Quéré F., Leforestier C. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. 189, N 6. P. 537.

Физический институт РАН,  
Москва

Поступила в редакцию  
19 марта 1993 г.

I. M. Sizova. **Electronic Spectroscopy of Ozone. II. Visible and Near UV Regions.**

This paper is the second part of the review, summarizing experimental and theoretical data compiled till 1991 including electronic structure and electronic absorption spectra of the ozone molecules, in the region from near IR to the far UV.

This part of the study presents the information on the interaction of the ozone molecules with the radiation in the energy region corresponding to visible (Chappuis bands) and near UV (Huggins bands) spectral regions.