

И.М. Сизова

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОЗОНА I. СТРУКТУРА НИЖНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Суммированы экспериментальные и теоретические исследования до 1991 года включительно по электронной структуре и электронным спектрам поглощения одного из важнейших малых газов атмосферы – молекул озона. Охвачен диапазон длин волн от ближнего ИК (энергия диссоциации основного электронного состояния O_3) до дальнего УФ (первые ионизационные потенциалы O_3).

Статья является первой частью обзора и содержит общие сведения об электронных спектрах поглощения и структуре электронных уровней и более подробную информацию об энергетической области вблизи границы диссоциации основного электронного состояния.

1. Общие сведения о спектре поглощения и структуре электронных уровней озона

Озон был открыт в 1840 г. [1], а в 1880–1890-х гг. были обнаружены его основные полосы поглощения в видимом и УФ-диапазонах: полоса Гартли – 200–310 (1881 г. [2]) полоса Шапшюи – 450–800 (1882 г. [3]), полосы Геггинса – 310–360 нм (1890 г. [4]). Начиная с 1930-х гг. и до настоящего времени проводились неоднократные измерения коэффициента поглощения O_3 в широком диапазоне длин волн при различных температурах. Полученные данные (значительная часть которых приведена далее на рисунках) хорошо согласуются между собой, причем не потеряли своей актуальности обширные измерения Вигру, Инна и Танаки, выполненные еще в 50-х годах.

По своей форме молекула озона – трехатомная молекула с 18-ю валентными электронами типа AB_2 симметрии C_{2v} с углом $\theta \simeq 117^\circ$ при вершине и двумя равными связями $R \simeq 1,3\text{Å}$ в основном электронном состоянии.

Согласно одноконфигурационной модели Хартри-Фока нижним электронным состоянием озона должно было бы быть триплетное состояние 3B_2 , однако молекула O_3 плохо описывается одночастичной хартри-фокской теорией [5, 6] в силу бирадикальности структуры ее основного состояния. Это относится как к нейтральной молекуле, так и к ее ионам. Для озона вообще характерен заметный вклад многих конфигураций во все электронные состояния.

Основным электронным состоянием O_3 является бирадикальная синглетная структура X^1A_1 (4π), состоящая на 90% из двух конфигураций Φ_1 и Φ_2 : $\Psi(X^1A_1) \simeq c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 = 1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 2b_2^2 4a_1^2 5a_1^2 3b_2^2 4b_2^2 6a_1^2 1b_1^2 (c_1 \cdot 1a_2^2 + c_2 \cdot 2b_1^2)$, где $c_1^2 = 79\%$, а $c_2^2 = 11\%$ [7–10]. Первая конфигурация Φ_1 является хартри-фокским детерминантом, а вторая Φ_2 – дважды возбужденным из него состоянием.

Бирадикальная структура X^1A_1 впервые показана Хеем и соавторами в 1973–1975 гг. [7]. Ими была получена базовая формула $\Psi(X^1A_1) \simeq 0,876 \cdot 1a_2^2 - 0,481 \cdot 2b_1^2$, т.е. 77% $1a_2^2$ и 23% $2b_1^2$. В последующих расчетах доля второй конфигурации была заметна снижена (79,3% $1a_2^2 + 10,7\% 2b_1^2$ [8]). Очень подробно бирадикальность структуры X^1A_1 проанализирована в [9], где для расчета долей двух основных радикалов (многоконфигурационным методом самосогласованного поля) были учтены 13413 конфигураций, т.е. все одно- и двухвозбужденные состояния по отношению к Φ_1 и Φ_2 . В этой работе было получено $\Psi(X^1A_1) \simeq 0,8870 \cdot 1a_2^2 - 0,3371 \cdot 2b_1^2$, т.е. 78,7% $1a_2^2$ и 11,4% $2b_1^2$, что соответствует степени бирадикальности $B = c_2^2 / (1/\sqrt{2})^2 = 22,7\%$.

В рамках модели обобщенных валентных связей [10], дающей диабатические электронные поверхности (подробно теория диабатических поверхностей разработана Смитом в 1969 году: Smith F.T. // Phys. Rev. 1969. V. 179. N 1. P. 111), поверхность X^1A_1 (4π) пересека-

ется с одноконфигурационным $1A_1$ (6π) состоянием $\Psi(1A_1 \approx \dots 4b_2^2 1a_2^2 2b_1^2$) (эта конфигурация образуется из основного детерминанта Φ_1 двухэлектронным переходом $6a_1^2 \rightarrow 2b_1^2$ или из второй конфигурации Φ_2 двухэлектронным переходом $6a_1^2 \rightarrow 1b_2^2$). В рамках псевдоадиабатического подхода эти две поверхности одной симметрии отталкиваются, взаимодействуя в области пересечения («avoided crossing» и (или) коническое пересечение) и образуя две адиабатические поверхности: нижнюю $1A_1$ с двумя локальными минимумами – первым X^1A_1 симметрии C_{2v} с $\theta \approx 117$ (открытая форма озона) и вторым – симметрии D_{3h} с $\theta \approx 60$ (закрытая кольцевая форма озона), и верхнюю поверхность 2^1A_1 , структура которой подробнее будет описана в дальнейшем при рассмотрении основной УФ-полосы поглощения озона – полосы Гартли. Отталкиваясь в области пересечения, адиабатические поверхности $1A_1$, образуют минимум адиабатической поверхности 2^1A_1 и одновременно потенциальный барьер между открытой и кольцевой формами озона в основном состоянии $1A_1$ (см. рис. 1). В итоге две формы основного электронного состояния озона (открытая и кольцевая) разделены высоким потенциальным барьером, делающим их практически независимыми состояниями. Переход между ними является (как видно из приведенных выше формул) двухэлектронным ($4\pi \rightarrow 6\pi$). Более подробно структура этих поверхностей будет описана дальше при рассмотрении кольцевого озона (раздел 2) и полосы Гартли. Наглядная графическая интерпретация электронных связей основного состояния озона с его бирадикальной структурой на языке комбинации состояний представлена, например, в [11] по данным расчетов *ab initio* валентных связей и в сравнении с другими известными методами расчетов.

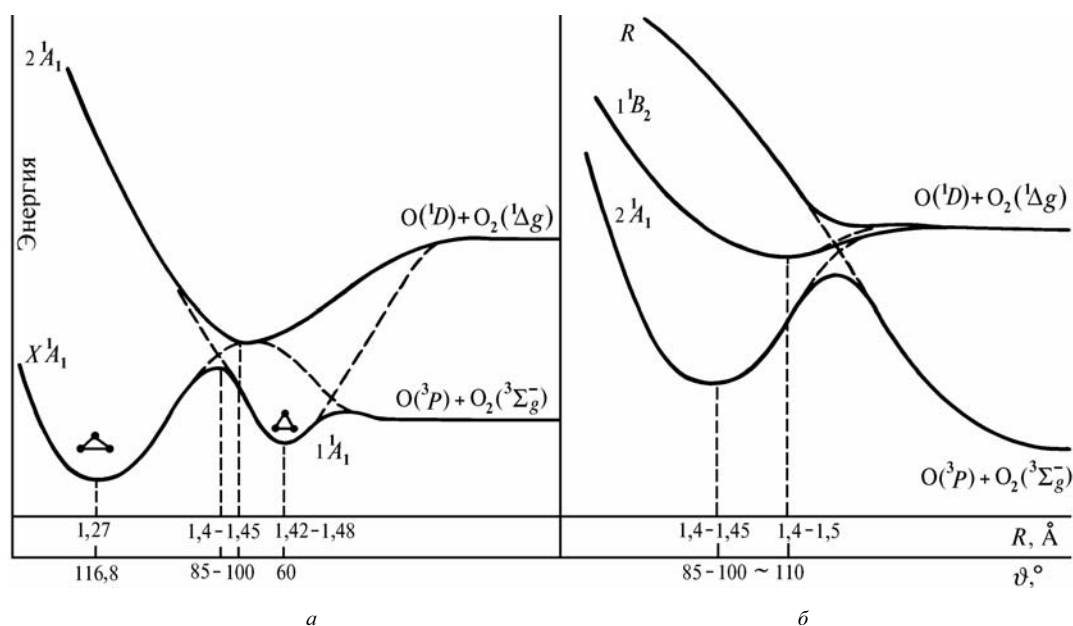


Рис. 1. Схематическое изображение пересечения (и отталкивания) поверхностей $1A_1$ и 2^1A_1 (а) и 2^1A_1 , 1^1B_2 и отталкивательной R в области границы между полосами Геггинса и полосой Гартли (б). Реальная картина является четырехмерной

В настоящее время проведено множество теоретических расчетов потенциальной поверхности нижнего состояния $1A_1$. Сюда относятся как расчеты *ab initio* вблизи равновесия X^1A_1 (см., например, [12] и ссылки в ней) и различные их аппроксимирующие подгоночные простые модели (например [13]), так и полуэмпирические расчеты всей поверхности различной сложности и различной степени подгонки к экспериментальным спектроскопическим данным, предельным состояниям продуктов на больших расстояниях, свойствам симметрии и данным расчетов *ab initio* [14].

Наиболее известные потенциальные поверхности основного состояния озона – это поверхность Шепарда-Валкера [15], полученная с помощью расчетов *ab initio* точек в области

минимума поверхности и подогнанная к стандартной форме поверхности Сорби-Мюрела, и поверхность Картера, Милза, Мюрела и Варандаса [16], полученная с помощью процедуры Уайтхеда-Хэниди. Поскольку обе эти поверхности не учитывают экспериментальных данных о верхних колебательных уровнях, то, как показано в [17], в области возбуждения нескольких колебательных квантов O_3 поверхности резко отличаются друг от друга и обе дают колебательные уровни, абсолютно не совпадающие с экспериментальными данными в этой области.

Для исправления указанного недостатка авторами [17] предложен новый метод эмпирической параметрической подгонки поверхности на основе именно спектра высоких колебательных уровней. Найденная в [17] поверхность с 8 параметрами на основе спектра мод ν_1 и ν_3 до 6 квантов (21 колебательный уровень) дает количественно очень близкий к экспериментальному спектр высоких колебательных уровней этих мод (погрешность $\sim 7,2 \text{ см}^{-1}$ при точности эксперимента $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) и считается авторами лучшей поверхностью озона до энергии 6500 см^{-1} . Дальнейшее улучшение может быть достигнуто на этом пути при учете сгибового колебания, вращения и возможного потенциального барьера для диссоциации молекул.

Спектр O_3 во многом подобен спектрам аналогичных молекул, например SO_2 [18–20]. Развернутый вид практически всего спектра поглощения озона (от диссоциационного предела $1,05 \text{ эВ} = 1181 \text{ нм}$ до ионизационного континуума вплоть до $30 \text{ эВ} = 40 \text{ нм}$) был получен в [21] методом спектра электронных потерь под малыми углами при энергии падающего электрона 300 эВ и приведен на рис. 2. Как известно [25, 26], сечение рассеяния электронов большой энергии под малыми углами пропорционально дипольным моментам дипольно разрешенных переходов и, соответственно, сечению поглощения.

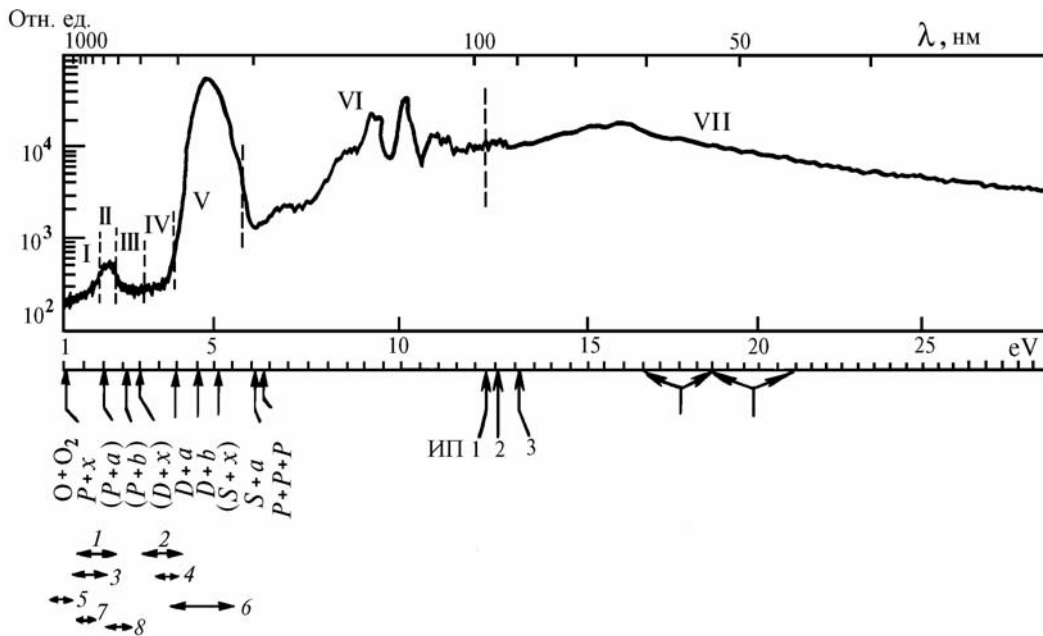


Рис. 2. Спектр электронных потерь озона, полученный в [21], с разрешением $0,035 \text{ эВ}$ при энергии падающего электрона 300 эВ . Вертикальными стрелками указаны границы диссоциации молекулы O_3 [22] (запрещенные по спину комбинации даны в скобках) и потенциалы ионизации (ИП) [23, 24]. Здесь введены обозначения: $X \equiv O_2(\lambda^2\Sigma_g^-)$, $a \equiv O_2(a^1\Delta_g)$, $b \equiv O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $P \equiv O(^3P)$, $D \equiv O(^1D)$, $S \equiv O(^1S)$. Горизонтальными стрелками указаны основные наблюдавшиеся полосы поглощения в ИК-, видимом и УФ-диапазонах: 1 - Свансона-Селотта [68, 69], 2 - Геггинса [4], 3 - Вульфа-Левефр [70, 74], 4 - Шалонга-Левефр [70], 5 - Новика и др. [77], 6 - Гартли [2], 7 - Месмера-Салагуба [75], 8- Шапшоу [3]

От ближнего ИК (1180 нм) до дальнего УФ-диапазона спектр озона является диффузным вследствие диссоциации или преддиссоциации, и с вероятностью, равной единице, O_3 распадается на O и O_2 . Спектр в [21] получен с разрешением $0,035 \text{ эВ}$ ($\sim 50 \text{ нм}$ для длины волны $\lambda = 1000 \text{ нм}$; $\sim 0,5$ для $\lambda \simeq 100$ и $\sim 0,05 \text{ нм}$ для $\lambda \simeq 50 \text{ нм}$). Вертикальными линиями и римскими цифрами спектр на рис. 2 разбит на характерные области, каждая из которых по отдельности подробнее описана в дальнейшем. Для удобства интерпретации спектра (рис. 2)

на рис. 3 приведена схема электронных состояний и переходов молекулы O_3 и продуктов ее диссоциации, в которой суммированы данные различных приближенных квантово-механических расчетов *ab initio*, а также экспериментальные данные. На рисунке представлены лишь уровни до 8 эВ, соответствующие одно- или двухэлектронному возбуждению нижних незанятых $2b_1$ орбиталей π^* -типа.

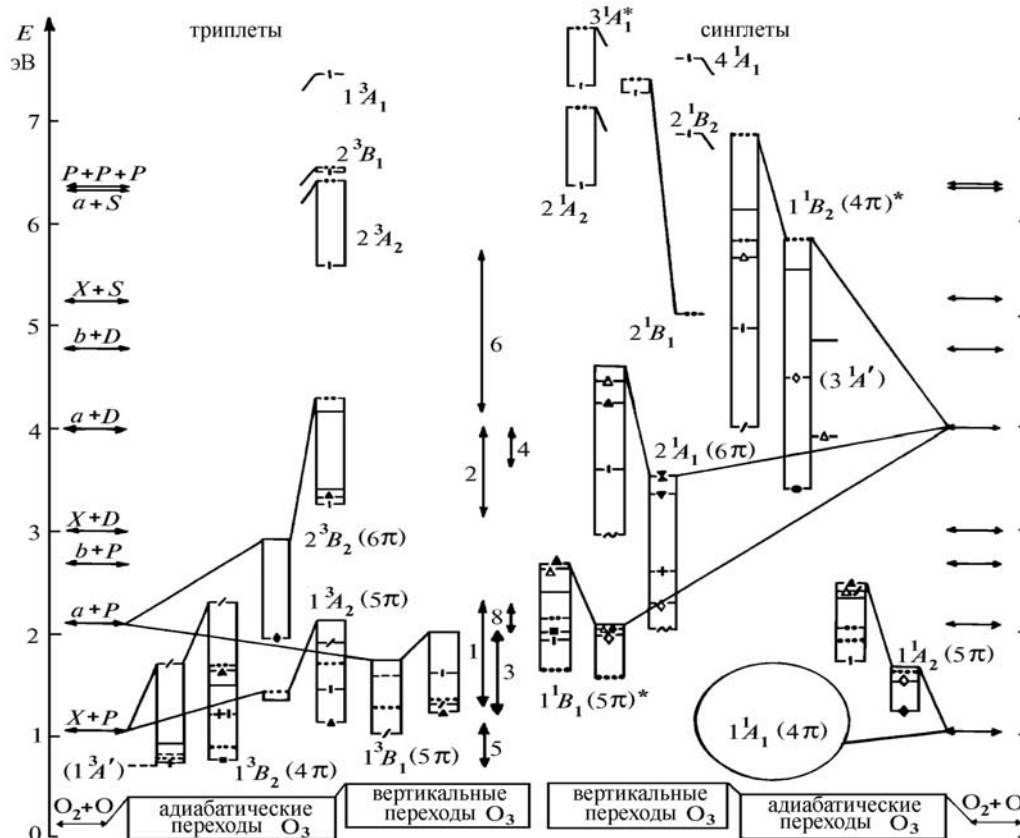


Рис. 3,а. Схема электронных состояний молекулы O_3 до 8 эВ, получаемых одно- или двухэлектронным возбуждением нижних незанятых $2b_1$ орбиталей π^* -типа, и продуктов диссоциации. Горизонтальными линиями разного рисунка обозначены теоретические данные (расчеты *ab initio*): ... 1974 г. [27], -o- 1974 [28], -••- 1975 [7], - 1977 [22,29], ... 1977 [30], -x- 1977 [31], -•- 1978 [32] (модели *a* и *b*), -I- 1978 г. [8], -\/- 1977/79 [33, 34], -□- 1980 [14], -+- 1981 [35], -/- 1984/85 [36, 37], -v- 1985 [38], -^/- 1985 [39], -~/- 1988 [10], -v/- 1990 [40], -Δ- 1990 [41], -◇- 1991 г. [42], и косвенные экспериментальные данные: -▲- 1970 [43], -■- 1974/75 [44], -⊗- 1978 [45], -▼- 1979 [46], -••- 1982 [47], -●- 1986 [48], -◆- 1990/91 г. [49, 50]. Двойными вертикальными и горизонтальными стрелками указаны экспериментальные данные по полосам поглощения и границы диссоциации O_3 (см. обозначения на рис. 2). Адиабатические уровни соединены с уровнями вертикальных переходов и с уровнями состояний продуктов диссоциации, коррелирующих с данными поверхностями. Данные, относящиеся к одной поверхности, соединены вертикальными прямыми. Обозначения состояний даны в симметрии C_{2v} . Обозначения уровней с более низкой симметрией C_s - в скобках. Звездочкой отмечены состояния, в которые разрешены одноэлектронные дипольные переходы из нижнего состояния X^1A_1 . Сложная структура нижнего 1^1A_1 - состояния на общем рис. 3,а показана условно кружком и представлена отдельно в увеличенном масштабе на рис. 3,б

Дополнительная информация представлена в табл. 1–3. В табл. 1 приведены энергии диссоциации O_3 из основного состояния X^1A_1 по различным каналам при 0°K [7, 22, 51]. В скобки взяты данные для запрещенных по спину каналов.

В табл. 2 даны расчетные значения равновесных длин связей и углов нижних электронных состояний O_3 . Стрелками указано, что для некоторых состояний симметрии C_{2v} равновесными являются состояния более низкой симметрии C_s . Отдельные экспериментальные данные отмечены в скобках. В [42] показано, что минимумы состояний 1^1B_1 и 1^1A_2 также реализуются в симметрии C_s , однако количественные расчеты сделаны только для симметрии

C_{2v} . В той же работе найден еще второй локальный минимум состояний 1^1B_1 в симметрии $C_{2v}(3,94 \text{ \AA})$; в таблице он помечен звездочкой.

В табл. 3 представлены данные по силам осцилляторов и дипольным моментам нижних синглетных состояний озона. Для состояния X^1A_1 в [89] теоретически и экспериментально определены также величины: $(\partial\mu_x/\partial R)_0 = 0.75 \text{ D/\AA}$, $(\partial\mu_x/\partial\theta)_0 = 0.74 \text{ D/K}$, $(\partial\mu_y/\partial R)_0 = 2.6 \text{ D/\AA}$ $1\text{D (дебай)} = 10^{-18} \text{ ед. СГС}$.

Таблица 1

O_2	Атомарный кислород					
	3P		1D		1S	
	нм	эВ	нм	эВ	нм	эВ
$X^3\Sigma_g^-$	1180	$1,05 \pm 0.02$ [52–53] $1,066 \pm 0.004$ [54] 1,13 [55]	(410)	(3,01)	(324)	(5,24)
$a^1\Delta_g$	(590)	(2,10)	310	3,99	196	6,33
$b^1\Sigma_g^+$	(460)	(2,68)	260	4,77	179	6,92
$A^3\Sigma_u^+$	230	5,39	(167)	(7,42)	(129)	(9,61)
$C^1\Sigma_u^-$	(174)	(7,12)	–	–	–	–
$B^3\Sigma_u^-$	170	7,29	(135)	(9,26)	(108)	(11,48)
$O(^3P)$	198	6,33	–	–	–	–
$O(^3P)$		6,315, [55]	–	–	–	–

Таблица 2

Состояние, основная конфигурация [8]	Симметрия	R(Å)		θ (град)	Ссылки, год
		R_1	R_2		
1	2	3		4	5
$1^1A_1 (X^1A_1)$ (нормальный озон) ...4 b_2^2 6 a_1^2 1 a_2^2 1 b_1^2 79% 1 $a_2^2 \rightarrow$ 1 b_1^2 11%	C_{2v}	1,278 1,271		116,8 116,8	[56] 1956 (эксп.) [57] 1970 (эксп.)
1^1A_1 (2-й минимум (кольцевой озон) 4 $b_2^2 \rightarrow$ 2 b_1^2	D_{3h}	1,48 1,449 1,422 1,435 1,426 1,434 1,48 1,46 1,44 1,45 1,470		62 60 60 60 60 60 67 60 60 60 60	[10, 28] 1974 [22] 1977 [31] 1977 [33, 45] 1977/78 [32] 1978 [14] 1980 [10, 35] 1981 [36] 1984 [38] 1985 [10, 39] 1985 [42] 1991
2^1A_1 4 $b_2^2 \rightarrow$ 2 b_1^2 36 % 6 $b_1^2 \rightarrow$ 2 b_1^2 45 %	C_{2v}	1,383 1,36 1,46 1,40 1,441		90°36' 102,3 ≈135 86,5 116,8 (дано) 83,592	[90] 1966 (эксп.) [45] 1978 (эксп.) [35] 1981 [10] 1988 [41] 1990 [42] 1991
Барьер между двумя минимумами 1^1A_1	C_{2v}	1,418 1,41 ≈1,3 1,41 1,46 1,438; 1,431		85 90 ≈80 85 86,5 83,574; 83,86	[28] 1974 [34] 1979 [35] 1981 [36, 37] 1984/85 [10] 1988 [42, 58] 1990/91
Пересечение 1^1A_1 и 2^1A_1	C_{2v}	1,4756		83,1860	[42, 58] 1990/91
Барьер диссоциации 1^1A_1	C_S	1,234	1,759	114,90	[42] 1991
	C_{2v}	2,007		45	[42] 1991

1	2	3	4	5
3A_2 $1 a_2 \rightarrow 2 b_1$ \downarrow ${}^3A'$	C_{2v}	1,34 1,239 1,382 1,359 1,39	108 114,9 107,9 109,6 110	[27] 1974 [30] 1977 [22] 1977 [35] 1981 [36, 37] 1984/85
	C_s	1,207 1,277	114,6	[30] 1977
1A_1 $6 a_1 \rightarrow 2 b_1$	C_{2v}	1,34 1,370 1,354 1,482 1,785*	117 117,7 116,8 (дано) 117,50 46,27	[27] 1977 [22] 1977 [41] 1990 [42] 1991 [42] 1991
	C_{2v}	1,50 1,405 1,453 1,482	100 108,4 111,05 111,92	[27] 1974 [22] 1977 [59] 1987 [42] 1991
1A_2 $1 a_2 \rightarrow 2 b_1$ \downarrow ${}^3A'$	C_{2v}	1,35 1,20	108,4 70–106	[60] 1973 [22] 1977 [48] 1986 (эксп.)
	C_s	1,53 1,62 1,29 1,51	– 116,8 (дано)	[41] 1990
3A_1 $6 a_2 \rightarrow 2 b_1$	C_{2v}	1,33 1,347 1,31	118 123,8 131	[27] 1974 [22] 1977 [36, 37] 1984/85
	C_{2v}	1,34	99	[27] 1974
1A_2 $4 b_2 \rightarrow 2 b_1$	C_{2v}	1,34	99	[27] 1974
1A_2 $4 b_2 \rightarrow 2 b_1$	C_{2v}	1,34 1,379	99 99,58	[27] 1974 [42] 1991

Таблица 3

Состояние	Энергия, eV	Сила Осциллятора f'		Дипольный момент состояния μ , D		Момент перехода из $X' A_1, D$
		теория	эксперимент	теория	эксперимент $ \mu $	
$X' A_1$	0,00	–	–	–0,517 [22]; –0,546 [12]	0,580±0,030 [56]; 0,532±0,020 [86]	–
1A_2	Полосы Свансона–Селотта [69] 1,67; 1,80; 1,92; полоса Шапной [66]	0,0 [22]; 1,5·10 ⁻⁵ [8]	3,2·10 ⁻⁵ [66]	–0,220 [22]	–	0,0 [22]; 0,014 [41]
1B_1	полоса Шапной 2,0–2,3	4,0·10 ⁻⁵ [22]; 1,5·10 ⁻⁵ [8]	2,0·10 ⁻⁵ [87]; 3,2·10 ⁻⁵ [66]	–0,156 [22]	–	0,0107 [22]; 0,0182 [41]
2A_1	полоса Геггинса 3,5–4,2 (max 3,7)	2,0·10 ⁻⁶ [22]; 9,4·10 ⁻⁶ [8]	~1·10 ⁻⁴ [45]	0,221 [22]	–	0,0107 [22]; 0,0210 [41]
1B_2	Полоса Гартли 4,1–5,7 (max 4,86)	0,230 [22]; 0,176 [8]	8,8·10 ⁻² [87]	–0,126 [22]	–	3,1222 [22]; ~1,4 [41]
2B_2	–	2·10 ⁻⁴ [8]	–	–	–	–
2B_1	полоса Танака, Инн [88], Селотта и др. [21]: широкий максимум [7, 18]	1,4·10 ⁻³ [8]	–	–	–	–
3A_1	–	5·10 ⁻⁶ [8]	–	–	–	–

Следует сделать одно общее замечание относительно зависимости спектра озона от давления. Для всего до настоящего времени исследованного электронного спектра O_3 диапазоны изменения температуры и давления газов таковы, что доплеровское уширение линий заметно превышало столкновительное (ударное), вследствие чего в экспериментах не наблюдалась зависимость спектра от давления. Простые оценки подтверждают это.

Доплеровская и ударная (столкновительная) ширины линий атомов и молекул оцениваются соответственно по формулам [61]

$$\Delta\lambda_{\text{доп}}/\lambda = \frac{2}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 R T}{m}} \lambda, \quad (1)$$

$$\Delta\lambda_{\text{доп}}/\lambda = \frac{4 N_0}{c \sqrt{\pi m R T}} \sigma^2 p \lambda^2, \quad (2)$$

где λ – длина волны; c – скорость света; R – универсальная газовая постоянная; N_0 – число Авогадро; m – масса атома (молекулы) или приведенная масса сталкивающихся частиц; T – температура, °К; p – давление; σ^2 – квадрат эффективного радиуса сталкивающихся частиц. Подстановка данных для озона в смесях с O_3 , O_2 или N_2 (значение σ^2 взято из [62]) дает для $\lambda = 700\text{--}100$ нм и $T = 200\text{--}1000$ °К, соответствующих области от энергии диссоциации до энергии ионизации и интервалу температур, в котором исследовался озонный спектр, следующие соотношения:

$$\Delta\lambda_{\text{доп}}/\lambda \cong (1.5\text{--}3.3) \cdot 10^{-6}, \quad (3)$$

$$\Delta\lambda_{\text{уд}}/\lambda \cong (3.5\text{--}10) \cdot 10^{-9} p (\text{Торр}). \quad (4)$$

Оценка (4) по формуле (2) хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными по коэффициентам ударного уширения ряда чисто вращательных и колебательно-вращательных линий O_3 в газах O_3 , O_2 и N_2 (см. обзор [63] и более поздние работы [64,65]).

Из оценок (3) и (4) следует, что при $p \leq 1$ атм $\Delta\lambda_{\text{доп}}$ больше $\Delta\lambda_{\text{уд}}$. Из-за преобладания доплеровского уширения электронно-колебательно-вращательных линий при $p \leq 1$ атм, значительного перекрытия отдельных линий и диффузности видимого и УФ-спектров O_3 ударное уширение линий для электронных переходов озона экспериментально не исследовалось так, как это было сделано для ряда ИК колебательно-вращательных и чисто вращательных линий [64,65].

Следует также отметить, что все данные, рассматриваемые в обзоре, относятся к спектрам озона в газовой фазе. Однако возникшая в последние годы проблема, условно названная в литературе проблемой «озонной дыры», как выяснилось, самым прямым образом связана с фотохимическими гетерогенными процессами на облаках, что сразу вызвало большой интерес к гетерогенным каталитическим циклам с участием озона, к озонной кластерной химии и химии конденсированных сред. Большой интерес представляет изучение спектров поглощения и диссоциации озона в гетерогенных условиях, растворах, твердой фазе и при низких температурах. Таких работ очень немного, и большая их часть 20-30-летней давности (см. ссылки в [66]), но в последние годы подобные исследования возобновились [66, 67]. В них рассматривается трансформация по сравнению с газовой фазой основных полос поглощения озона (Шапьюи, Геггинса, Гартли) в растворах воды и CCl_4 при комнатной температуре, в растворах фреона и O_2 при $T = 77$ °К и в твердой фазе чистого озона (в тонких пленках) и озона, помещенного в лед. Полученные в этих работах данные (значительное увеличение поглощения в видимом диапазоне по сравнению с УФ, сдвиги максимумов полос, по величине и направлению зависящие от температуры и растворителя, уширение спектров, изменение их структуры и т.д.), хотя и имеют пока лишь качественный характер, важны для дальнейшего изучения влияния гетерогенных процессов на «озонные дыры» и дают дополнительную информацию о газофазных спектрах. Основные работы в этом направлении впереди.

2. Энергетическая область вблизи нижней границы диссоциации O_3 1,05 эВ (область I)

В литературе имеется несколько упоминаний о наблюдении озона в энергетической области вблизи 1 эВ – энергии диссоциации O_3 на невозбужденные продукты O и O_2 , где озон не имеет дипольно-разрешенных переходов (рис. 3).

2.1. Экспериментальные наблюдения выше границы диссоциации

Полоса Свансона-Селотта. Прежде всего следует отметить работы Свансона и Селотта [68, 69], наблюдавших широкую полосу рассеяния электронов с энергией 4–8 эВ на молекулах озона под углами примерно 45, 75 и 90° вблизи энергии $\sim 1,65$ эВ

(1,3–2,3 эВ \cong 950–550 нм, пики 1,29; 1,43; 1,55; 1,67; 1,80; и 1,92 эВ). Как известно [26], в отличие от спектра электронных потерь высокоэнергетичных электронов под малыми углами рассеяния [21], спектр электронных потерь электронов малых (припороговых) энергий под большими углами определяется главным образом запрещенными электронными переходами, т.е. в данном случае обменными переходами из нижнего синглетного состояния X^1A_1 в одно из триплетных состояний 3B_2 , 3B_1 , 3A_2 или электрическим квадрупольным переходом $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$. По схеме на рис. 2 и по табл. 3 наиболее сильным из этих переходов следует ожидать переход $X^1A_1 \rightarrow 1^3B_2$. Причем состояние 1^3B_2 , возможно, является слабо связанным, поскольку согласно некоторым из проведенных теоретических расчетов [22, 27, 29, 30, 35, 44] его адиабатическая энергия лежит ниже диссоциационной границы на 0,1–0,3 эВ, если к тому же учесть стабилизацию состояния за счет деформации линейных связей молекулы к более низкой симметрии C_s (и, соответственно, к состоянию этой симметрии $1^3A'$).

Полосы Вульфа и Лефевр. Другим упоминанием об электронном состоянии O_3 вблизи границы диссоциации являются так называемые полосы Вульфа [49, 70–73] 600–1000 нм и полосы Лефевр [74] 650–1000 нм, которые, по-видимому, относятся к электронно-дипольно-запрещенному, но колебательно-разрешенному для антисимметричного растяжения переходу $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$ [49, 71]. Этот переход отчасти может давать вклад и в упомянутую выше полосу Свапсона-Селотта, а также в полосу Шапной (см. далее). Следует отметить полосу 1,24 эВ из [75].

Переходный УФ-спектр озона, возбужденного *dye*-лазером. МакГрас и Томпсон [76] исследовали переходный УФ-спектр озона на длине волны 320 нм после возбуждения молекул излучением *dye*-лазера. Переходное состояние приписано авторами электронному состоянию 1^1A_2 , а на основе анализа УФ-спектра ими определены радиационное время жизни 1^1A_2 $\tau = (4,10 \pm 0,95)$ мкс и скорость его столкновительного разрушения молекулами O_3 и He $k \leq 10^{-18}$ см³/с. Обе величины отличаются на порядки от предыдущих оценок в литературе более десятилетней давности (считалось, что $\tau \cong 1$ с [76], а $k \sim 6 \cdot 10^{-15}$ см³/с [43]).

ИК-спектр $^{16,18}O_3$ вблизи 1 мкм. В работе Андерсона и соавторов [49] был подробно проанализирован спектр поглощения двух изотопов озона в области полос Вульфа и Лефевр. Этот спектр авторами приписан дипольно-разрешенному для антисимметричного растяжения переходу $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$, и в этом предположении идентифицирована колебательная структура 1^1A_2 и определена его адиабатическая энергия. Полученные колебательные кванты $^{16}O_3$ (1^1A_2) равны $\nu'_1 = 1200$ см⁻¹, $\nu'_2 \cong (528 \pm 15)$ см⁻¹ и $\nu'_3 \cong (90 \pm 80)$ см⁻¹.

2.2. Экспериментальные наблюдения ниже границы диссоциации

Спектр фотоотрыва электрона. К дипольно-запрещенным переходам ниже границы диссоциации следует отнести упомянутую [77] полосу 6000–9000 см⁻¹ (0,7–1,1 эВ), которая наблюдалась, но не исследовалась и не идентифицировалась авторами в их экспериментах по отрыву электрона с помощью лазерного излучения (*Ar*- и *dye*-лазерами) от отрицательных ионов озона.

Еще одним подтверждением существования электронных состояний озона ниже границы диссоциации являются данные работ Хиллера и Вестала по фотодиссоциации положительно [47] и отрицательно [78] заряженных ионов озона. Результаты этих работ в сочетании с известными данными по энергии ионизации озона и атомарного кислорода и сродству электрона к озону и кислороду дают сильно заниженную границу диссоциации O_3 на $O(^3P)$ и $O_2(^3\Sigma_g^-)$: $\leq 0,761 \pm 0,007$ эВ [47] и $(0,747 \pm 0,013)$ эВ [78]. Причем из ссылок, данных в работах, следует, что такая ситуация в общем-то характерна для измерений энергии диссоциации: калориметрические методы дают значения примерно 1,02–1,05 эВ [79], в то время как спектроскопические методы – меньшие значения (0,7–0,8 эВ). Одним из возможных разрешений этого противоречия является предположение авторов [47, 78] о существовании связанного электронного состояния O_3 ниже диссоциационного предела с энергией $(0,28 \pm 0,01)$ эВ.

ИК-флуорисценция в полосе 1,9 мкм. При УФ-фотолизе O_3 Ши и Бакер [80] наблюдали ИК-флуоресценцию в нескольких полосах в диапазоне ~ 2 –10 мкм. Из этих полос, по косвенным данным, лишь полоса $\sim 1,9$ мкм (центр $(1,95 \pm 0,5)$ мкм, ширина $\sim 0,15$ мкм) идентифицируется ими как переход между электронными состояниями O_3 предположительно из триплетного в одно из более низких состояний. В предполагаемое триплетное состояние моле-

кула, по мнению авторов, переходит из состояния 1^1B_2 (верхнее электронное состояние полосы Гартли) при столкновении с O_2 или Xe в результате синглет-триплетных реакций вида $O_3(^1B_2) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_3(^3P) + O_2(^1\Delta_g; ^1\Sigma_g^+)$ или $O_3(^1B_2) + Xe \rightarrow O_3(^3P) + Xe$. Никакой более точной информации о состоянии $O_3(^3P)$, а также о природе излучения $1,9 \text{ мкм}$ ($O_3(^3P) \rightarrow O_3(\gamma) + h\nu$) в [80] нет, хотя, возможно, аналогичный анализ других наблюдаемых полос флуоресценции, планируемый авторами, прольет свет на эти вопросы.

«Предшественник» озона. Начиная с [43], в литературе много говорилось о так называемом «предшественнике» озона («precursor») – некоем возбужденном, однозначно не идентифицированном состоянии озона ниже энергии диссоциации, неоднократно наблюдаемом в экспериментах с участием процессов рекомбинации (см., например, ссылки в [22, 34] или [43, 44]). Хотя возможность идентификации «предшественника» озона с колебательно-возбужденными молекулами в большинстве работ, упоминавших о «предшественнике», не исключалась, чаще авторы придерживались мнения об участии здесь связанных состояний 1^3B_2 или (и) кольцевого озона (см. ниже). В [44] оценивалась вероятность образования в реакции рекомбинации ($O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M^*$), кроме колебательно-возбужденного нормального озона, молекул O_3 в связанном электронном состоянии (предположительно 1^3B_2), а также уровень их колебательного возбуждения. Эта оценка получена из анализа люминесценции 1^3B_2 в области примерно 800 нм ($\sim 1,55 \text{ эВ}$). Авторы [35] считают, что в состоянии 1^3B_2 озон может образовываться не менее часто, чем в состоянии X^1A_1 .

Кольцевой озон. Вероятным «кандидатом» на электронное состояние озона с энергией $0,28 \text{ эВ}$ [47, 78], а также на роль упомянутого выше «предшественника» озона является кроме 1^3B_2 -состояния так называемый кольцевой (или циклический) озон – электронное состояние озона симметрии D_{3h} , имеющего одинаковые длины связи между тремя атомами O и одинаковые углы по 60° . Существование и энергетическое положение нижнего кольцевого изомера нормального озона давно интересовали и теоретиков и экспериментаторов, с тех пор как этот изомер был впервые рассчитан теоретически [20]. Расчеты, проведенные в разных работах, дают адиабатическое положение кольцевого озона от уровня ниже (!) энергии основного состояния [81, 82] до $1,5 \text{ эВ}$ выше основного состояния, т.е. значительно выше энергии диссоциации (см., например, обзоры [22,31] и более поздние данные [40,42], а также рис. 3). Получены даже колебательные частоты кольцевого озона – дважды вырожденное $\nu_2(e') = 750 \text{ см}^{-1}$ [42], 795 см^{-1} [40] и $\nu_1(a'_1) = 1046 \text{ см}^{-1}$ [42], 1114 см^{-1} [40].

Кольцевое состояние озона относится к группе симметрии D_{3h} , а в симметрии C_{2v} является 1A_1 -состоянием. Хотя оно имеет ту же симметрию, что и основное (X^1A_1), взаимодействие между ними мало, поскольку переход $X^1A_1 \rightarrow ^1A_1$ является двухэлектронным и, соответственно, дипольно запрещенным. Однако поскольку минимум кольцевого озона расположен вблизи границы диссоциации, и адиабатическое возбужденное состояние 1A_1 коррелирует с возбужденными продуктами диссоциации O_3 ($O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$), то в этом случае поверхности X^1A_1 и 1A_1 пересекаются и (или) отталкиваются. И даже слабое взаимодействие поверхностей в этой области должно играть важную роль в электронной структуре и спектрах озона.

В результате анализа теоретических работ, кроме [42, 58] (см. рис. 3 и табл. 2), вырисовывается из расчетов *ab initio* следующая картина взаимодействия электронных поверхностей X^1A_1 и 1A_1 . Нижний уровень состояния 1A_1 лежит между минимумами основного состояния X^1A_1 и уровнем диссоциации $1,05 \text{ эВ}$ или, возможно, чуть выше. При варьировании величины угла при вершине и длин боковых связей молекулы (см. рис. 1,а) адиабатические потенциальные поверхности X^1A_1 и 1A_1 пересекаются, и в результате отталкивания в области пересечения образуется нижняя адиабатическая потенциальная поверхность 1A_1 с двумя минимумами [10, 34] – основным X^1A_1 ($\nu = 116,8^\circ$; $R_1 = R_2 = 1,27 \text{ \AA}$) и кольцевым ($\nu = 60^\circ$; $R = 1,43\text{--}1,48 \text{ \AA}$), который в табл. 2 назван 2-м минимумом состояния 1A_1 . Между этими минимумами имеется потенциальный барьер [10, 28, 32, 34–37, 42], лежащий вблизи или несколько выше энергии диссоциации на $O(^3P) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ (область «*avoided crossing*» адиабатических поверхностей X^1A_1 и 1A_1). Угол и длины связей молекулы в области потенциального барьера занимают промежуточное положение между углами и длинами связей минимумов ($\nu \approx 84\text{--}90^\circ$; $R_{1,2} \approx 1,4 \text{ \AA}$).

Описанная картина схематически изображена на рис. 1,а. Согласно [8–10] вблизи основного минимума эта поверхность примерно на 79% состоит из Основной конфигурации

... $4b_2^2 6a_1^2 1b_1^2 1a_2^2$ и на $\approx 11\%$ из конфигурации, соответствующей двухэлектронному переходу $1a_2^2 \rightarrow 2b_1^2$, как уже описывалось в разделе 1, а в области циклического изомера из конфигурации ... $4b_2^0 6a_1^2 1b_1^2 1a_2^2 2b_1^2$ (двухэлектронный переход из основной конфигурации $4b_2^2 \rightarrow 2b_1^2$). Нижняя поверхность может иметь кроме упомянутого потенциального барьера еще один барьер по отношению к диссоциации [30, 42, 83], однако величина его, предсказанная [30] и вновь полученная в [42] (см. рис. 1 и 3), возможно, сильно завышена (согласно анализу в [16] она не более 0,04 эВ). Верхняя адиабатическая поверхность 2^1A_1 , коррелирующая с возбужденными продуктами диссоциации, имеет более сложную структуру, чем это показано на рис. 1,а, из-за пересечения с более высокими потенциальными поверхностями (см. рис. 1,б). Согласно [8] в области основного минимума X^1A_1 эта поверхность на 36% состоит из циклической конфигурации и на 45% из конфигурации ... $4b_2^2 6a_1^0 1b_1^2 1a_2^2 2b_1^2$ (двухэлектронный переход из основной конфигурации $6a_1^2 \rightarrow 2b_1^2$). Эта поверхность ответственна за поглощение в полосах Геггинса и будет подробнее рассмотрена в дальнейшем.

Имеются, правда, данные по конфигурации потенциальных поверхностей симметрии 1^1A_1 , несколько отличающиеся от описанной выше схемы, хотя в корне ей не противоречащие. В кратком сообщении [58], а затем в подробной работе [42] на основе расчетов *ab initio* первые для всей области перехода между циклической и открытыми формами озона многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном конфигурационном валентном пространстве Хантесом и соавторами было отмечено, что вблизи барьера «открытый озон – кольцевой озон» наблюдается коническое пересечение потенциальных поверхностей одинаковой симметрии (1^1A_1 в симметрии C_{2v} и $1^1A'$ в симметрии C_s) – адиабатической поверхности основного состояния 1^1A_1 (с двумя локальными минимумами – открытым и кольцевым) и 2^1A_1 . Причем в [42] было доказано, что пересечение это, в полном соответствии с теорией конических сечений, в симметрии C_{2v} точечное ($\theta = 83,1860^\circ$; $R = 1,4756\text{Å}$), вблизи вершины потенциального барьера ($\theta = 83,574^\circ$; $R = 1,438\text{Å}$ – см. табл. 2) отстоит от вершины барьера лишь на $0,038\text{Å}$ и переходит в неравносторонней геометрии C_s в одномерную линию пересечения, которая почти параллельна хребту потенциального барьера в этой симметрии с энергетическим зазором между ними $\approx 1,2 \cdot 10^{-3}$ а.е.м. = $0,03$ эВ. Кроме того, авторами [42] было замечено, что минимум верхней из пересекающихся поверхностей 2^1A_1 также находится очень близко к барьеру и точке конического пересечения ($\theta = 83,592^\circ$; $R = 1,441\text{Å}$), на $0,004$ эВ выше барьера и на $0,026$ эВ ниже точки пересечения. Иными словами, переход между двумя минимумами 1^1A_1 , минимум 2^1A_1 и точка конического пересечения 1^1A_1 и 2^1A_1 – все находятся в пределах $0,04\text{Å}$ и $0,04$ эВ друг от друга. Также было доказано, что барьер между минимумами 1^1A_1 и минимум 2^1A_1 строго реализуется в симметрии C_{2v} , а второй минимум 1^1A_1 (кольцевой озон) – в симметрии D_{3h} , следовательно, весь переход от кольцевого озона к открытому происходит в симметрии C_{2v} . Поскольку длины связей у барьера и кольцевого озона близки, то этот переход практически является чисто сгибовым движением.

Такая структура поверхностей (не показанная на рис. 1,а), несомненно, усложняет нарисованную выше картину, хотя ей и не противоречит. Если расчеты авторов [42, 58] в дальнейшем получат подтверждение, то это будет одно из немногих доказательств существования в природе конических сечений, вопрос о которых давно обсуждается в литературе со значительной долей скептицизма (см. обзор литературы на эту тему в [42]). Для симметрии C_{2v} и связанного основного состояния молекулы коническое сечение получено впервые.

Кроме расчетов минимумов 1^1A_1 и 2^1A_1 и их переходных состояний авторы [42], правда с меньшей точностью, проанализировали распад состояний 1^1A_1 . По их расчетам, диссоциация озона в симметрии C_{2v} (отрыв центрального атома) крайне невыгодна – барьер этого процесса из X^1A_1 , более $3,3$ эВ. Наиболее благоприятный канал диссоциации – отрыв крайнего атома кислорода в симметрии C_s . Для этого процесса также существует барьер с седловой точкой порядка $0,5$ эВ над границей диссоциации на $O + O_2$. Угол этой точки близок к углу основного X^1A_1 состояния, т.е. диссоциация идет почти без сгибового движения.

Возможно, данные [42, 58] свидетельствуют о неправомерности представления 1^1A_1 – состояния в виде однолистной потенциальной поверхности, что противоречит мнению большинства исследователей. По последним расчетам [84], однолистная поверхность 1^1A_1 с не возбужденными продуктами диссоциации является хорошей моделью для расчета многих

свойств O_3 . Авторами [84] предложена новая полуэмпирическая модель этой поверхности с параметрами, подогнанными под расчеты *ab initio* и экспериментальные данные по многим характеристикам O_3 .

Возможна и альтернативная модель [16] двулистной поверхности с двумя адиабатическими поверхностями – вышеупомянутой и другой, с возбужденными продуктами диссоциации ($O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$). Модель [16], разработанная той же группой авторов, что и [84], критикуется в [84], хотя в настоящее время ни одна из предложенных моделей не является удовлетворительной со всех позиций, а для приложений однолистной поверхностью, безусловно, удобнее. К тому же модель [84] не только хорошо описывает равновесную область состояний в сравнении с расчетами *ab initio*, но и дает реальную асимптотику, что ставит ее, по-видимому, в число лучших однолистных приближений поверхности 1^1A_1 .

2.3. Выводы

Перечислим сказанное об электронных состояниях озона вблизи энергии диссоциации 1,05 эВ. Экспериментально в этой области наблюдались:

- полоса запрещенных переходов 1,3–2,3 эВ (максимум 1,6–1,7 эВ) в спектре рассеяния припороговой энергии под большими углами [68];
- колебательные полосы Вульфа 1,2–2 эВ [49, 70–73, 85];
- колебательные полосы Лефевра 1,2–1,9 эВ [74, 85];
- колебательные полосы Андерсона и соавторов в области 1 мкм в спектре поглощения изотопов $^{16,18}O_3$ [49];
- полоса 0,7–1,1 эВ в спектре фотоотрыва электрона от отрицательного иона озона O_3^- [77];
- слабое поглощение вблизи 1,24 эВ [75];
- неидентифицированное электронное состояние с энергией $(0,28 \pm 0,01)$ эВ как альтернатива несоответствия в измерении энергии диссоциации калориметрическими и спектроскопическими методами (в частности, методами фотодиссоциации положительных [47] и отрицательных [78] ионов озона);
- образование неких неидентифицированных состояний озона примерно при 1 эВ («предшественников» озона) в результате различных фотохимических и ионных реакций, главным образом, реакции рекомбинации [22, 34, 43, 44];
- переходный УФ-спектр O_3 (320 нм), возбужденного *dye*-лазером [76].

В теоретических расчетах было показано, что у озона в рассматриваемом диапазоне энергий имеются три триплетных состояния 1^3B_2 , 1^3A_2 и 1^3B_1 , из которых 1^3B_2 может быть слабо связанным по отношению к диссоциации на невозбужденные продукты. Кроме того, в рассматриваемой области имеется диссоциативное состояние 1^1A_2 с радиационным временем жизни $(4,10 \pm 0,95)$ пс [76] (переход $X^1A_1 \rightarrow 1^1A_2$ является электрическим квадрупольным, а в дипольном приближении разрешен колебательно для антисимметричного растяжения) и, по-видимому, связанное или слабо связанное состояние 1^1A_1 (второй минимум) – кольцевая форма озона, образующая с нижним состоянием X^1A_1 адиабатическую потенциальную поверхность с двумя минимумами (оба ниже энергии диссоциации) и промежуточным барьером порядка или выше энергии диссоциации (переход $X^1A_1 \rightarrow 2$ -й минимум 1^1A_1 является двухэлектронным). Возможно, что взаимодействие поверхностей $1A_1$ и 2^1A_1 (их коническое пересечение) не позволяет рассматривать поверхность X^1A_1 во всех случаях как однолиственную [16, 58], хотя для многих целей однолистная поверхность является вполне удовлетворительной моделью [84] и может быть использована для расчета различных свойств озона.

Положения рассчитанных поверхностей согласуются с наблюдаемыми экспериментально переходами, однако пока нет экспериментов, которые бы однозначно определили положение и идентифицировали описанные выше электронные состояния. Особый интерес здесь представляет доказательство существования метастабильного кольцевого озона (например, по люминесценции при переходе в основное состояние), т.к. в силу предсказанного положения кольцевого озона он может играть весьма важную роль как в атмосферных фотохимических процессах, так и в лабораторной ИК-фотохимии озона.

1. Schonbein Ch.F. Lettre de M. Schönbein a 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. 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. 70. N 3. P. 432.
9. Laidig W.D., Schaefer H.F. III // *J. Chem. Phys.* 1981. 74. N 6. P. 3411.
10. Moscardo 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. 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.* 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. Devar M.J.S., Olivella S., Rzepa H.S. // *J. 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., Jönsson 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. 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.P., 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.P., 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. FO4611-67-C-0009 (1971).
53. Gole J.L., Zare R.N. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. P. 5331.
54. Weiss M.J., Berkovitz 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.: Физматгиз, 1963. Гл. VII.
62. Kurylo M.J., Braun W., Kaldor A. // *J. Chem. Phys. Lett.* 1974. V. 27. P. 249.
63. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // *J. Chem. Phys. 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., Kurepa M. 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. V. 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., Heieklen 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. 49. N 2. P. 857.
86. Lichtenstein M., Gallagher J.J., Clough S.A. // *J. Mol. Spectr.* 1971. N 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. Iui C.-W., Darling B. T. // *J. Mol. Spectr.* 1966. V. 21. N 2. P. 146.

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

Поступила в редакцию
3 февраля 1993 г.

Sizova I. M. Electron Spectroscopy of Ozone. I. Lowest Electronic Levels.

In this review we tried to summarize experimental and theoretical data obtained and published before 1991 on electron structure and electron absorption spectra of the ozone molecule. The review covers wavelength range from near IR (the energy of the ozone ground state dissociation level) to the far UV (the first ionization potentials of O₃).

This article is the first part of the review; it presents general information on the electron absorption spectra and electron level structure and also more detailed information on the spectra in the energy region near the ground electron state dissociation.