

КОНФЕРЕНЦИЯ А

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ОЗОНА: АНАЛИЗ CW-CRDS СПЕКТРОВ ВБЛИЗИ ДИССОЦИАЦИИ

Е. Старикова^{1,2}, А. Barbe³, М.-R. De Backer-Barilly³, Вл.Г. Тютюрев³, D. Mondelain⁴, S. Kassi⁴,
А. Campargue⁴

¹ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский Государственный Университет, пр. Ленина 36, г. Томск, Россия,

³ U.M.R. CNRS 7331, Université de Reims, В.Р. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France,

⁴ Université Grenoble 1/CNRS, LIPhy, F-38000 Grenoble, France

starikova_e@iao.ru, alain.barbe@univ-reims.fr, mr.debacker@univ-reims.fr,
vladimir.tyuterev@univ-reims.fr, didier.mondelain@ujf-grenoble.fr, samir.kassi@ujf-grenoble.fr,
alain.campargue@ujf-grenoble.fr

Ключевые слова: Озон, Высоковозбужденные состояния, Потенциальная поверхность, CW-CRDS спектроскопия

В работе представлен обзор результатов анализа CRDS спектров изотопических модификаций молекулы озона ($^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$), зарегистрированных в диапазоне $5850 - 7920 \text{ см}^{-1}$. В общей сложности в указанном диапазоне было идентифицировано 31 КВ полоса молекулы $^{16}\text{O}_3$ и 27 КВ полос молекулы $^{18}\text{O}_3$. Приводится сравнение колебательных уровней энергии, полученных из анализа, с предсказаниями на основе потенциальной поверхности энергии (ППЭ) молекулы, предлагаются новые аргументы о форме ППЭ озона в области диссоциации. Обсуждаются проблемы построения моделей эффективных гамильтонианов, учет резонансных взаимодействий с темными состояниями, построение расчетных списков линий.

ИК - спектры молекулы озона изучались в основном с помощью Фурье спектроскопии в диапазоне вплоть до 5800 см^{-1} . Подробную историю спектроскопии высокого разрешения молекулы озона можно найти в работе [1]. Большая часть результатов доступна на сайтах информационной системы S&MPO [2]. Новый этап в продвижении в более высокие спектральные диапазоны осуществлен благодаря развитию высокочувствительной лазерной техники. Существенный прогресс был получен благодаря измерениям с CW-CRDS (CW-Cavity Ring Down Spectroscopy) спектрометром [3], который был разработан в лаборатории LIPhy Университета Гренобля (Франция).

Для регистрации спектров в исследуемом диапазоне ($5850-7920 \text{ см}^{-1}$) использовалось около 80 перестраиваемых диодных лазеров, каждый из которых охватывает диапазон порядка 7 нм ($\sim 30 \text{ см}^{-1}$). Высокая чувствительность спектрометра $\alpha_{\min} \sim 2 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ позволяет

регистрировать линии с интенсивностью меньше 1×10^{-30} см/молекулу. Оценочная точность положений линий в спектре составляет 2×10^{-3} см⁻¹. Детальность эксперимента продемонстрирована на Рис. 1. При резком уменьшении интенсивностей зарегистрированных полос с ростом энергии верхних состояний, на верхней границе интервала наблюдений, интенсивности линий на 8-9 порядков слабее, чем для самой сильной фундаментальной полосы ν_3 . Эксперименты проводились для изотопологов $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$, полученных при слабом электрическом разряде (12 кВ, 400 Гц) при давлении $P=20$ Торр. Оценочная погрешность в регистрации абсолютных интенсивностей линий составляет 15-20%.

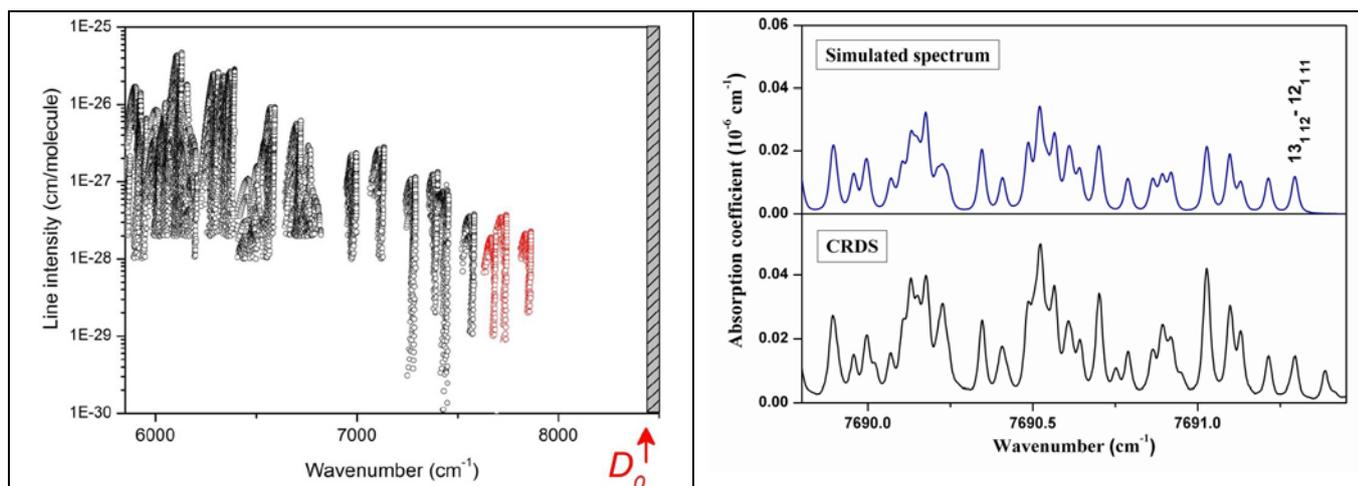


Рис. 1. Слева: Сводный график экспериментальных интенсивностей для колебательно-вращательных переходов озона $^{16}\text{O}_3$ (логарифмическая шкала), полученных из анализа CRDS спектров, показывающий необходимость экстремально чувствительных методов регистрации спектров в области вблизи порога диссоциации D_0 . Полосы, соответствующие самым высоким состояниям, проанализированным в 2014 г, обозначены красным цветом.

Справа: Пример сравнения экспериментального спектра с вычисленным в районе R-ветви полосы $2\nu_1+4\nu_2+3\nu_3_2$ молекулы $^{16}\text{O}_3$.

Анализ спектров в преддиссоционной области очень сложен. Это связано как со слабой интенсивностью КВ полос, так и с наличием большого числа резонансных взаимодействий между колебательными состояниями, большая часть из которых является “тёмными”. Важную роль для анализа таких спектров играют точные предсказания центров полос и вращательных констант.

Колебательная идентификация CW-CRDS спектров озона в диапазоне до 7000 см⁻¹ основывалась на экстраполяционных расчетах из эмпирической поверхности [4, 5]. Она была получена на основе экспериментальных данных для основного изотополога в области до 5000 см⁻¹.

В верхнем диапазоне наблюдений использовались вариационные расчеты на основе двух версий новой *ab initio* ППЭ [6], рассчитанных с привлечением теории электронной структуры высоких порядков с наиболее полными базисными наборами, которые когда-либо

использовались для озона [7]. Первая ППЭ, обозначенная как R_PES (“reef_PES”), была получена путем расчета с одним электронным состоянием, включенным в оптимизацию орбиталей; она обладает “рифом” в области переходного состояния, как и большинство опубликованных ранее ППЭ озона. Вторая версия ППЭ учитывает свойство “сглаживания” барьера с помощью поправки на взаимодействие с возбужденными электронными состояниями (NR_PES “no-reef_PES”).

Вращательная идентификация переходов осуществлялась с помощью программы ASSIGN, которая работает по принципу комбинационных разницей. Обработка уровней энергии выполнялась с помощью программы GIP, в основе которой модель эффективного гамильтониана с учетом резонансных взаимодействий. Для обработки интенсивностей линий в спектре использовалась программа “MultiFit”, позволяющая проводить одновременную обработку нескольких спектров, зарегистрированных при различных условиях. Детали анализа изложены в нашей работе [1] (и ссылки в ней). Результаты анализа CRDS спектров изотопических модификаций озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$, зарегистрированных в диапазоне 5850 - 7920 cm^{-1} , приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Статистика анализа CRDS спектров озона в диапазоне 5850 - 7920 cm^{-1} [1,8,9]

	Ч. Пол.	Ч. Пер.	Ч. Уров.	$J_{max}/K_{a\ max}$
$^{16}\text{O}_3$	31	9197	5115	49/14
$^{18}\text{O}_3$	27	6856	3920	48/14

где Ч. Пол. – число проанализированных полос, Ч. Пер. – число КВ переходов, Ч. Уров. – число соответствующих уровней энергии, $J_{max}/K_{a\ max}$ – максимальные значения вращательных квантовых чисел.

Большой набор новых экспериментальных уровней энергии озона, расположенных в высокочастотном диапазоне, позволил нам оценить правильность существующих моделей потенциальной поверхности энергии молекулы в области её диссоциации ($D_0 = 8560 \text{ cm}^{-1}$). На Рис. 2 показано сравнение разницы между экспериментальными центрами полос $^{18}\text{O}_3$ и вычисленными на основе двух ППЭ: обладающей “рифовой” структурой (треугольники) и без “рифовой” структуры (кружки) [7]. Видно, что в случае ППЭ с “рифовой” структурой, не представляется возможным провести сколь угодно физически значимую идентификацию CRDS спектра в диапазоне выше 6500 cm^{-1} , поскольку ошибки вычисления предсказаний были слишком велики для однозначного их соотнесения с экспериментом. Для *ab initio* поверхности без “рифа”, напротив, наблюдается отличное согласование расчетных частот переходов с экспериментальными уровнями: Среднеквадратичное отклонение предсказания для всех центров полос меньше 1.5 cm^{-1} . Такая точность впервые достигнута для многоэлектронных

молекул в диапазоне энергии вблизи порога диссоциации. Это сравнение твердо говорит в пользу отсутствия барьера (“рифа”) в канале диссоциации озона, таким образом приводя в согласие соответствующие физические и химические эксперименты, которые детально обсуждались в нашей работе [7].

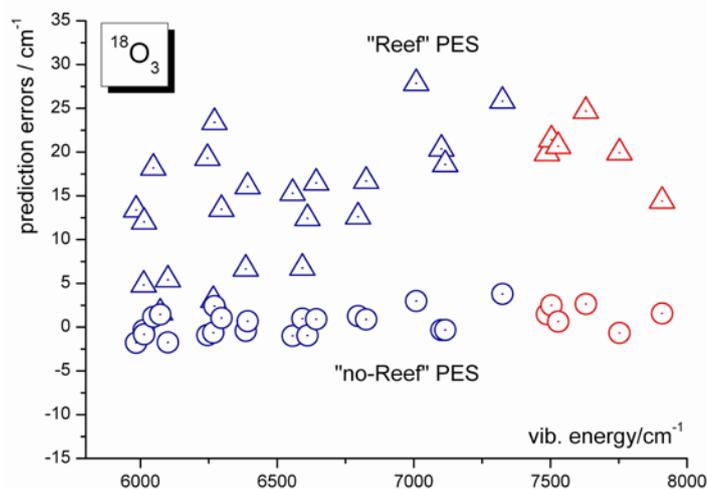


РИС. 2. Расхождение (Calc-Obs) между центрами полос $^{18}\text{O}_3$, наблюдаемыми в CRDS-спектрах и теоретическими предсказаниями на основе *ab initio* ППЭ [6] в диапазоне, близком к порогу диссоциации. Кружками обозначены центры на основе NR_PES, треугольниками – центры R_PES. Центры полос, соответствующие самым высоким состояниям, проанализированным в 2014 г, обозначены красным цветом.

1. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., et al. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: high resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013. V. 130. P. 172-190.
2. Babikov Y., Mikhailenko S., Barbe A., and Tyuterev V.I. S&MPO – An information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. V. 145. P. 169-196.
3. Campargue A., De Backer-Barilly M.R., Barbe A., et al. The near infrared spectrum of ozone by CW-cavity ring down spectroscopy between 5850 and 7000 cm^{-1} : new observations and exhaustive review // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 2925.
4. Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Jensen P., et al. Determination of the effective ground state potential energy function of ozone from high resolution infrared spectra // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 198. P. 57-76.
5. Tyuterev V.I., Tashkun S.A., Schwenke D.W., et al. Variational EKE-calculations of rovibrational energies of the ozone molecule from an empirical potential function // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 316. P. 271-279.
6. Tyuterev V.I., Kochanov R.V., Tashkun S.A., et al. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 134307.
7. Tyuterev V.I., Kochanov R., Campargue A., et al. Does the “Reef Structure” at the ozone transition state towards the dissociation exist? New insight from calculations and ultrasensitive spectroscopy experiments // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 113. P. 143002.
8. Campargue A., Kassi S., Mondelain D., et al. Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2015. V. 152. P. 84-93.
9. Starikova E., Mondelain D., Barbe A., et al. CRDS detection and modelling of vibrational bands of $^{18}\text{O}_3$ approaching the dissociation threshold (7400-7920 cm^{-1}) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014. *submitted*.