

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Диабатические поверхности потенциальной энергии взаимодействующих триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 молекулы озона

О.В. Егоров^{✉ 1, 2*}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.;
после доработки 17.12.2022 г.;
принята к печати 23.01.2023 г.

Представлены результаты построения трехмерных *ab initio* поверхностей потенциальной энергии взаимодействующих триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 молекулы O_3 в рамках процедуры диабатизации, реализованной в пакете программ MOLPRO. Указанные состояния ответственны за наиболее сильные синглет-триплетные переходы, образующие полосу поглощения Вульфа O_3 . Молекулярные орбитали оптимизировались методом CASSCF с активным пространством CAS(18, 12) и усреднением по трем электронным состояниям (X^1A_1 , 3A_2 и 3B_1). Для расчета корреляционной энергии применялся метод icMRCI(Q). Проанализировано влияние размера базисного набора на адиабатическую энергию возбуждения и точность вариационных расчетов центров вибронных переходов.

Ключевые слова: озон, *ab initio*, триплетные состояния, поверхность потенциальной энергии, диабатизация; ozone, *ab initio*, triplet state, potential energy surface, diabatization.

Введение

Поглощение ультрафиолетового излучения в атмосфере Земли во многом определяется спектральными свойствами озонового слоя, истощение которого способствует изменению климата. Мониторинг озонового слоя и озоноразрушающих веществ регулируется Монреальским протоколом. Высокая химическая активность молекулы озона (O_3) связана со структурой ее возбужденных электронных состояний. Электронные переходы в O_3 начинаются уже в ближней инфракрасной области (полоса Вульфа ~ 1 мкм) и далее формируют спектр поглощения в видимом (полоса Шаппуи) и ультрафиолетовом (полосы Хаггинса и Хартли) диапазонах. Теоретическое изучение возбужденных электронных состояний O_3 необходимо для более точного описания основного электронного состояния в направлении его канала диссоциации, в пределе которого сходятся потенциальные энергии девяти мультиплетных электронных состояний. Это также нужно для интерпретации ровибронных спектров, имеющих диффузный и континуальный характер из-за процессов преддиссоциации.

В настоящее время колебательно-вращательные спектры поглощения молекулы O_3 в ее основном электронном состоянии (X^1A_1) зарегистрированы и проанализированы вплоть до 95% от первого канала диссоциации [1, 2] с энергией $D_0 \approx 8560$ см⁻¹ [3]. Этому предшествовало детальное изучение Фурье-спектров $^{16}O_3$ и его изотопологов в областях сильных полос поглощения состояния X^1A_1 ([4] и ссылки в ней). Многие из полученных результатов представлены в известных спектроскопических базах данных и информационных системах, таких как HITRAN [5], GEISA [6], S&MPO [7] и VAMDC [8].

При идентификации высокочувствительных спектров в интервале 7920–8070 см⁻¹ [1] помимо холодных полос состояния X^1A_1 были обнаружены линии синглет-триплетной горячей полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(020)$. Интенсивности и ширина спектральных линий данной полосы наряду с $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(100)$ были далее проанализированы в [9] после расширения интервала измерений до 8700 см⁻¹. Времена жизни уровней энергий состояния 3A_2 сильно варьируются, что может быть обусловлено как спин-орбитальным взаимодействием [10], так и случайными резонансами с метастабильными уровнями энергии состояния X^1A_1 [11]. Из-за расхождений между теоретическими оценками и результатами измерений точная ширина линий

* Олег Викторович Егоров (oleg.egorov@iao.ru).

синглет-триплетных переходов является предметом дебатов [9, 10, 12–15].

Возбужденные триплетные состояния 3A_2 , 3B_2 и 3B_1 наиболее близко расположены к X^1A_1 , что приводит к формированию так называемой полосы (системы полос) Вульфа [16, 17], которая в спектре следует сразу после D_0 . Первая холодная вибронная полоса $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ имеет центр, равный $\sim 9553 \text{ см}^{-1}$ [18], а центры полос $^3B_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3B_1(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ расположены выше по частоте: 10463 см^{-1} [19] и 11695 см^{-1} [20] соответственно. В ранних работах вибронная и частично ровибронная спектральные структуры полосы Вульфа были систематически исследованы методом изотопического сдвига [20–23]. Интерпретация спектров показала, что начало полосы Вульфа состоит из серии вибронных переходов, связанных с возбуждением изгибной моды ν_2 состояния 3A_2 , которая далее по частоте сменяется на комбинационную серию вибронных переходов $^3A_2(\nu_1\nu_2 0) \leftarrow X^1A_1(000)$, в свою очередь, сменяющуюся на изгибную серию $^3B_1(0\nu_2 0) \leftarrow X^1A_1(000)$ [20, 24]. Доминирование изгибных серий в спектре обусловлено тем, что равновесные конфигурации поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) состояний 3A_2 и 3B_1 сдвинуты на угол равный примерно -18° и $+9^\circ$ относительно состояния X^1A_1 (117°).

Спин-вращательная структура полос $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(000)$ была проанализирована в предположении *B*-типа связи моментов по Гунду на основе зарегистрированных с разрешением $0,02\text{--}0,05 \text{ см}^{-1}$ Фурье-спектров [18, 25, 26]. Несмотря на то что было идентифицировано около 100 центров линий в каждой полосе, большая часть спектра содержала неразрешенные структуры, образующиеся из-за процессов преддиссоциации. Аналогичные структуры наблюдались и в [12, 15] при анализе интенсивностей и ширин некоторых линий полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$.

Построение *ab initio* ППЭ для триплетных состояний 3A_2 , 3B_2 и 3B_1 необходимо для последующих квантово-механических расчетов уровней энергий и интенсивностей линий. Это также актуально для детального изучения реакции формирования молекулы O_3 (см., например, [27]), так как состояния 3B_1 и 3B_2 имеют общий канал диссоциации с X^1A_1 . Помимо этого, все три триплетных состояния связаны с X^1A_1 спин-орбитальным взаимодействием, приводящим к расщеплению мультиплетных уровней энергии в направлении D_0 [28], за счет которого, в частности, запрещенные по спину синглет-триплетные переходы имеют ненулевые электронные моменты переходов [29, 30]. Так как, согласно *ab initio* расчетам [29–31], вероятности переходов $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ и $^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ доминируют в полосе Вульфа, а переход $^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ на несколько порядков более слабый, то разработка ППЭ для 3A_2 и 3B_1 является первостепенной задачей.

Измерение спектров полосы $^3B_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ и разработка *ab initio* ППЭ для 3B_2 проводилась в [19]. Согласно полученным резуль-

татам основной колебательный уровень энергии расположен в локальном минимуме, а глобальный минимум локализован в направлении канала диссоциации в области межмолекулярного (вандерваальсового) взаимодействия. Состояние 3B_2 , в отличие от 3A_2 и 3B_1 , соответствует (в рамках группы симметрии C_s) неприводимому представлению $^3A'$, к которому также принадлежит и состояние X^1A_1 . Однако из-за разной мультиплетности триплетные и синглетные состояния не смешиваются. Состояния 3A_2 и 3B_1 , напротив, оба принадлежат к $^3A''$ и имеют одинаковую мультиплетность. Помимо этого, состояния 3A_2 и 3B_1 близко расположены друг к другу, что в итоге приводит к их сильному взаимодействию. Это требует использования процедуры диабатики при разработке их ППЭ.

Разработка диабатических ППЭ для 3A_2 и 3B_1 проводилась в [10, 14, 32]. Было показано, что учет взаимодействия делает итоговые колебательные уровни энергии ближе к доступным экспериментальным данным. Однако энергия электронного перехода была систематически завышена и в расчетах применялся только один базисный набор (aug-cc-pVTZ).

В связи с проведением новых высокочувствительных измерений спектров O_3 в интервале $9530\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$ [33] целью данной работы является построение новых диабатических ППЭ взаимодействующих состояний 3A_2 и 3B_1 .

1. *Ab initio* расчеты

Мультиреференсные *ab initio* расчеты для молекулы O_3 обычно проводятся с использованием двух вариантов полных активных пространств (Complete Active Space): CAS(12, 9) и CAS(18, 12). В первом случае 1s- и 2s-орбитали каждого атома кислорода классифицируются как полностью заполненные и не участвуют в формировании возбужденных детерминантов Слэтера. Второй вариант характеризуется гораздо большим числом конфигурационных функций (11637 вместо 1710 для двух рассматриваемых триплетных состояний), так как только три 1s-орбитали закрыты. Вследствие этого абсолютная величина корреляционной энергии также увеличивается.

Для получения более гладких координатных зависимостей потенциалов оптимизация молекулярных орбиталей проводилась с усреднением по трем электронным состояниям: X^1A_1 , 3A_2 и 3B_1 . Основное электронное состояние относительно близко расположено к возбужденным триплетным и имеет единый канал диссоциации с состоянием 3B_1 , что обуславливает его учет. Такой подход также позволяет оценить расстояние до минимумов ППЭ триплетов или адиабатическую энергию возбуждения (T_e), точность получения которой можно использовать как критерий выбора дальнейшей схемы расчета.

В настоящий момент ровибронные переходы в низколежащие уровни энергии состояния 3A_2 были экспериментально зарегистрированы [20–23], в том числе с высоким разрешением [18, 25, 26, 33]. Со-

гласно [18] первый вибронный переход полосы Вульфа [$^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$] имеет центр $T_{00} \approx 9553 \text{ см}^{-1}$. Так как T_{00} и T_e связаны между собой соотношением

$$T_{00}(^3A_2) = T_e(^3A_2) + [\text{ZPE}(^3A_2) - \text{ZPE}(X^1A_1)], \quad (1)$$

где $\text{ZPE}(X^1A_1) \approx 1444 \text{ см}^{-1}$ [34], а $\text{ZPE}(^3A_2) \sim 1000 \text{ см}^{-1}$, то из данных табл. 1 следует, что величина $T_e(^3A_2)$ завышена во всех случаях, кроме CAS(18, 12)/aug-cc-pVTZ. К аналогичному выводу можно прийти и в случае состояния 3B_1 при $T_{00}(^3B_1) \approx 11695 \text{ см}^{-1}$ [20] и $\text{ZPE}(^3B_1) \sim 1000 \text{ см}^{-1}$.

Т а б л и ц а 1

Адиабатическая энергия возбуждения (T_e , см^{-1}) триплетных состояний 3A_2 и 3B_1

Состояние	CAS	Базисный набор		
		aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z
3A_2	(12, 9)	10606,615	10924,823	10985,080
3B_1		14630,844	14857,748	14912,132
3A_2	(18, 12)	9938,945	10268,678	10345,907
3B_1		12323,491	12526,421	12583,627

Примечание. Расчеты выполнены методом icMRCI(Q) при условии, что равновесные конфигурации состояний X^1A_1 , 3A_2 и 3B_1 равны: $r_e(X^1A_1) = 2,41$, $\alpha_e(X^1A_1) = 116,8$ [34]; $r_e(^3A_2) = 2,54$, $\alpha_e(^3A_2) = 98,9$ [18]; $r_e(^3B_1) = 2,48$, $\alpha_e(^3B_1) = 126,8$ [32]. Межатомные расстояния приведены в единицах боровского радиуса (a_0), углы — в градусах.

Особенность рассматриваемых в данной работе триплетных состояний заключается в том, что они взаимодействуют между собой только в рамках точечной группы симметрии C_s , так как в рамках группы C_{2v} они принадлежат к разным неприводимым представлениям. Иными словами, недиагональный матричный элемент в адиабатическом потенциале

$$V^d = \begin{pmatrix} V_1^d & V_{12}^d \\ V_{12}^d & V_2^d \end{pmatrix} \quad (2)$$

отличен от нуля только тогда, когда асимметричная мода v_3 возбуждена. В выражении (2) V_1^d и V_2^d — адиабатические ППЭ состояний 3A_2 и 3B_1 соответственно. Потенциал (2) связан с диагональным адиабатическим следующим унитарным преобразованием

$$V^d = U^{-1} V^a U, \quad (3)$$

где матрица вращений

$$U = \begin{pmatrix} \cos(\theta(q)) & \sin(\theta(q)) \\ -\sin(\theta(q)) & \cos(\theta(q)) \end{pmatrix} \quad (4)$$

выбирается таким образом, чтобы неадиабатические матричные элементы взаимодействия (Nonadiabatic Coupling Matrix Elements (NACMEs или NAC)):

$$\text{NACME} = \langle \psi_2^{ad} | \partial / \partial q | \psi_1^{ad} \rangle \quad (5)$$

стремились к нулю для всех внутренних координат q молекулы. Так как матрица преобразования (4) связывает между собой диабатические и адиабатические электронные волновые функции

$$\psi_n^d = \sum_m \psi_m^a U_{mn}, \quad (6)$$

то это приводит к следующему соотношению между углом смешивания $\theta(q)$ и NACME (см., например, [35] и [36]):

$$\frac{\partial \theta(q)}{\partial q} = \langle \psi_2^{ad} | \partial / \partial q | \psi_1^{ad} \rangle, \quad (7)$$

откуда

$$\theta(q) = \theta(q_0) + \int_{q_0}^q \langle \psi_2^{ad} | \partial / \partial q' | \psi_1^{ad} \rangle dq'. \quad (8)$$

В силу того что электронные волновые функции имеют резкую координатную зависимость в области пересечения (и матричный элемент (5) обращается в бесконечность при коническом пересечении), то точное вычисление угла смешивания для всех значений q через выражение (8) затруднительно. Отметим также, что дифференциальное уравнение (7) не имеет точного решения в многомерном случае, поэтому итоговые диабатические состояния принято называть квазидиабатическими [37].

Существуют различные схемы диабатизации, которые позволяют полностью или частично избежать необходимости расчета NACME посредством (5). Так, в одномерном случае координатная зависимость NACME может быть описана функцией Лоренца [38, 39]), включающей в себя один подгоночный параметр α , известный как полуширина спектральной линии на половине максимума (HWHM), что с учетом (8) приводит к

$$\theta_L(q) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \arctan[\alpha(q - q_c)], \quad (9)$$

где q_c — значение внутренней координаты в точке пересечения диабатических поверхностей. В [40] показано, что точность описания может быть повышена, если $\theta_L(q)$ вычислять с учетом максимального перекрытия между функциями Лоренца и Лапласа, что, в частности, недавно было использовано в [41].

В [35] была предложена иная схема диабатизации (апробированная на молекуле H_2S), которая не требует расчета NACME. В рамках данной схемы предполагается, что можно пренебречь координатной зависимостью молекулярных орбиталей. Иными словами, коэффициенты конфигурационного взаимодействия (коэффициенты CI) диабатических электронных волновых функций в смещенной и референсной ядерных геометриях приближенно равны. Это может быть достигнуто, в частности, с помощью унитарного преобразования, найденного исходя из требования максимального перекрытия активных орбиталей в текущей и референсной геометриях. В качестве референсной геометрии выбирается та, где диабатические и адиабатические электронные

волновые функции равны по определению. Для рассматриваемых в данной работе триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 референсная геометрия — любая геометрия, соответствующая симметрии C_{2v} ($r_1 = r_2$, α). Таким образом, вначале делается расчет для референсной геометрии для получения референсных орбиталей, которые сохраняются на диск. После этого последовательно делаются расчеты для смещенных геометрий ($r_1 \neq r_2 + \Delta r$, α) в условиях пониженной группы симметрии C_s , что приводит к возникновению взаимодействия между состояниями, так как они теперь принадлежат одному неприводимому представлению ($^3A'$). Однако за счет процедуры диабатизации минимизируются изменения в форме активных орбиталей, что делает итоговые значения диабатических энергий двух состояний гладкими функциями от внутримолекулярных координат. В настоящий момент описанный подход реализован в MOLPRO [42, 43] и применяется в настоящей работе. Отметим также, что существуют и иные методы диабатизации, классификацию которых можно найти, например, в [36].

2. Аналитическая форма поверхностей

В данной работе *ab initio* расчеты проводились на следующей сетке геометрических конфигураций ядер: $r_1 \in [2,0; 3,0]$, $r_2 \in [2,0; 3,5]$ и $\alpha \in [90^\circ; 160^\circ]$. Длины связей r_1 и r_2 сканировались с шагом $\Delta r = 0,05$ и $0,1a_0$, а шаг по углу $\Delta\alpha$ варьировался от 2 до 5°. Широкий диапазон по углу обуславливался тем, что равновесные конфигурации состояний 3A_2 и 3B_1 разнесены примерно на 27° (99 и 126°).

По причине, описанной в предыдущем разделе, расчеты выполнялись с активным пространством CAS(18, 12) и методом icMRCI(Q). Продолжительность расчета энергий для одной геометрии составляла в среднем 60 и 95 мин при использовании базисных наборов aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ соответственно.

Следующая модель применялась для описания диабатических ППЭ состояний 3A_2 и 3B_1 :

$$V_{1,2}^d(r_1, r_2, \alpha) = V_a(r_1) + V_a(r_2) + V_b(r_1, r_2, \alpha), \quad (10)$$

где

$$V_a(r) = D_e(1 - \exp[-a(r - r_e)])^2 \quad (11)$$

и

$$V_b(r_1, r_2, \alpha) = C_{000} + \exp(-b[(r_1 - r_e)^2 + (r_2 - r_e)^2]) \times \\ \times \sum_{ijk} C_{ijk} \left(\left[\frac{r_1 - r_e}{r_e} \right]^i \left[\frac{r_2 - r_e}{r_e} \right]^j + \left[\frac{r_1 - r_e}{r_e} \right]^j \left[\frac{r_2 - r_e}{r_e} \right]^i \right) \times \\ \times [\cos(\alpha) - \cos(\alpha_e)]^k. \quad (12)$$

Модель (10)–(12) известна из работ Патриджа и Швенке, посвященные молекуле H_2O [44]. Параметры разложения C_{ijk} находились подгонкой к *ab initio* энергиям при фиксированных значениях

параметров $a = 1,5a_0^{-1}$ ($1,7a_0^{-1}$), $b = 2,5a_0^{-2}$ ($2,6a_0^{-2}$), и $D_e = 9200 \text{ см}^{-1}$ (6000 см^{-1}) для $^3A_2(^3B_1)$.

В разложении (12) использовалось 92 подгоночных параметра (8-я степень), которые позволяли достичь среднеквадратического (RMS) отклонения не более 32 и 40 см^{-1} при описании 3871 и 3801 диабатических потенциальных энергий состояний 3A_2 и 3B_1 соответственно. Отметим, что энергии основного электронного состояния, рассчитанные в данной работе, подгонялись с ошибкой, $\text{RMS} < 1,0 \text{ см}^{-1}$. Это наглядно показывает, что точность *ab initio* энергий возбужденных электронных состояний в разы ниже, что затрудняет построение гладких и асимптотически правильных ППЭ на их основе.

Влияние взаимодействия на характер координатной зависимости разработанных ППЭ демонстрируется на рис. 1. В условиях отсутствия взаимодействия (C_{2v} -симметрия) диабатические и адиабатические

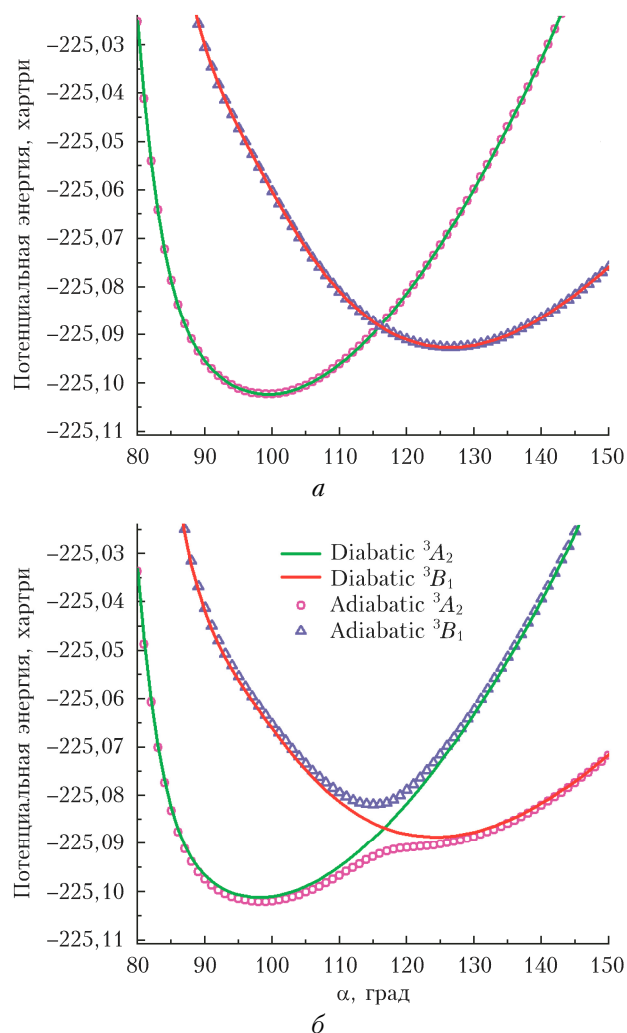


Рис. 1. Примеры одномерных сечений разработанных ППЭ (метод icMRCI(Q)/aug-cc-pVTZ) триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 : a — C_{2v} -геометрия ($r_1 = r_2 = 2,5a_0$); b — C_s -геометрия ($r_1 = 2,5a_0$ и $r_2 = 2,7a_0$). Диабатические (diabatic) энергии изображены сплошной прямой, а адиабатические (adiabatic) — символами (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.36-2023/iss.03>)

потенциальные энергии совпадают (рис. 1, а). В смещенных геометриях (C_s -симметрия) ненулевое взаимодействие приводит к тому, что адиабатические энергии уже не пересекаются, в то время как гладкость диабатических зависимостей сохраняется (рис. 1, б).

Диабатические ППЭ пересекаются при изгибном угле $\alpha \approx 115^\circ$. Линия пересечения далее смещается в сторону больших α при увеличении разницы между длинами связей r_1 и r_2 , что видно из рис. 1. Примечательно, что область пересечения коррелирует по углу с равновесной конфигурацией основного электронного состояния молекулы озона (рис. 2, а).

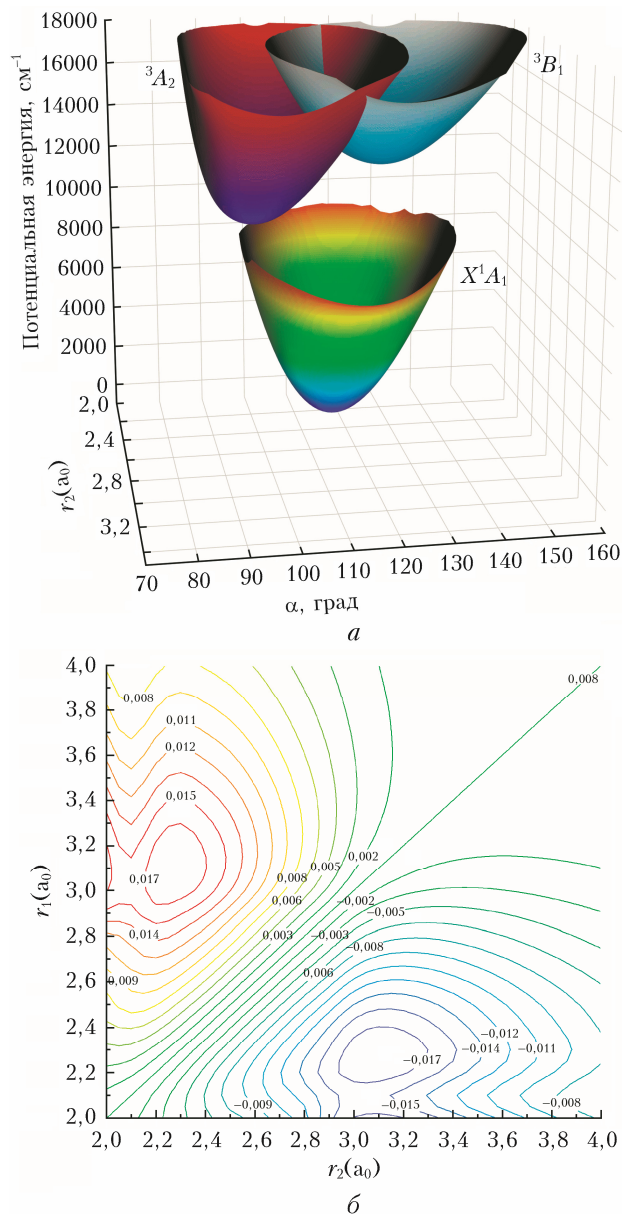


Рис. 2. Трехмерные изображения разработанных диабатических ППЭ (метод icMRCI(Q)/aug-cc-pVTZ) триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 относительно ППЭ основного электронного состояния (а); диабатический потенциал взаимодействия (V_{12}^d в выражении (2), в атомных единицах энергии) при $\alpha = 115^\circ$ (б) (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.36-2023/iss.03>)

Для описания недиагонального элемента диабатического потенциала (2) применялся формализм воспроизводящего ядра гильбертова пространства (Reproducing Kernel Hilbert Space, RKHS), который в трехмерном случае может быть записан следующим образом:

$$V_{12}^d(r_1, r_2, \alpha) = \sum_{i=1}^k c_i K(r_1, x_i) K(r_2, y_i) K(\alpha, z_i), \quad (13)$$

где c_i — коэффициенты разложения, которые находятся из решения системы k -линейных уравнений, а функция ядра имеет вид [45]:

$$K^{[m,n]}(x, x') = n^2 x_{>}^{-(m+1)} B(m+1, n) \times {}_2F_1\left(-n+1, m+1; n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}\right), \quad (14)$$

где ${}_2F_1$ — гипергеометрическая функция Гаусса; B — бета-функция; $x_{<} = \min(x, x')$ и $x_{>} = \max(x, x')$.

Одна из особенностей RKHS-подхода состоит в том, что сетка геометрических конфигураций ядер должна быть регулярной. Так, в выражении (13) x_i , y_i и z_i — значения координат r_1 , r_2 и α в точках регулярной сетки. Поэтому если по какой-то причине *ab initio* расчеты не имеют сходимости, например при $r_1 = 2,0a_0$; $r_2 = 3,1a_0$ и $\alpha = 138^\circ$, то исключается как эта точка, так и все остальные, где $\alpha = 138^\circ$. Как результат — референсные *ab initio* значения потенциала воспроизводятся с высокой точностью ($\sim 10^{-10}$). В настоящей работе для нахождения коэффициентов c_i решалась система из 2299 линейных уравнений.

Пример координатной зависимости для V_{12}^d представлен на рис. 2, б. При $r_1 = r_2$ взаимодействие между состояниями равно нулю, но оно возрастает по мере увеличения разницы между r_1 и r_2 . При $\Delta r \approx 0,8a_0$ наблюдается максимум взаимодействия. Значения по обе стороны от биссектрисы $r_1 = r_2$ равны по абсолютной величине, но отличаются по знаку.

3. Вариационные расчеты

В данной работе тестирование разработанных диабатических ППЭ выполнено без учета члена V_{12}^d , отвечающего за взаимодействие между состояниями. Полный расчет с учетом взаимодействия будет представлен в следующих работах. Колебательные уровни энергии были вычислены с помощью известного программного кода DVR3D [46], разработанного для вариационных расчетов колебательно-вращательных уровней энергий и интенсивностей линий трехатомных молекул. В операторе кинетической энергии использовались атомные массы основного изотопа кислорода $m[^{16}\text{O}] = 15,99491461957$. Полученные результаты для состояний 3A_2 и 3B_1 приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

Как следует из табл. 2, величина $T_{00}(^3A_2)$ согласуется в пределах 9 см^{-1} с результатами обработки

Т а б л и ц а 2

**Равновесная конфигурация и первые 14 колебательных уровней энергии (см⁻¹)
разработанной диабатической ППЭ состояния ³A₂ без учета взаимодействия**

Параметр, колебательный уровень	Данная работа		I	II	Эмпирическое значение
	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ			
$r_e(a_0)$	2,5504	2,5367	2,542	2,538	2,542 ^b
α_e , град	98,575	98,652	99,1	98,7	98,9 ^b
T_e	9814,933	10126,133	10485,449	—	9963 ± 4 ^c
ZPE	1190,401	1211,214	1103,6	—	1043,2 ^c
T_{00}	9561,811 ^a	9893,824 ^a	10162,8198	9815,99	9553,021 ^b
ν_1	1055,610	1069,891	1180,4	1130	1190 ± 15 ^d
ν_2	552,972	560,459	496,6	490	528,99 ^e
ν_3	704,518	712,552	422,2	390	367 ± 17 ^c
2 ν_2	1114,856	1117,400	1002,5	—	1038 ^d
$\nu_2 + \nu_3$	1241,039	1260,192	—	—	—
2 ν_3	1367,772	1385,085	—	—	—
$\nu_1 + \nu_2$	1607,471	1620,138	—	—	1702 ^d
3 ν_2	1681,854	1671,367	—	—	1575 ^d
$\nu_1 + \nu_3$	1700,421	1720,514	—	—	—
2 $\nu_2 + \nu_3$	1782,972	1802,227	—	—	—
$\nu_2 + 2\nu_3$	1885,609	1914,147	—	—	—
2 ν_1	2017,779	2047,221	—	—	—
3 ν_3	2099,514	2125,646	—	—	—
$\nu_1 + 2\nu_2$	2166,567	2168,419	—	—	2170 ^d

Примечание. ^a Рассчитано в соответствии с выражением (1) с учетом ZPE(X^1A_1) = 1443,523 см⁻¹ [34]; ^b Bouvier et al. [18]; равновесная геометрия соответствует основному колебательному состоянию ³A₂(000); ^c Günter et al. [23]; результат получен в гармоническом приближении; ^d Anderson et al. [20]; ^e Bouvier et al. [26]; I и II — расчеты с учетом взаимодействия, см. детали в Xie et al. [14] и Grebenshchikov et al. [10, 32].

Т а б л и ц а 3

**Равновесная конфигурация и первые 14 уровней энергии (см⁻¹) разработанной
диабатической ППЭ состояния ³B₁ без учета взаимодействия**

Параметр, колебательный уровень	Данная работа		I	II	Эмпирическое значение
	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ			
$r_e(a_0)$	2,4955	2,4804	2,504	2,482	—
α_e , град	126,571	126,811	123,8	126,8	—
T_e	12165,341	12383,095	14276,342	—	—
ZPE	1112,477 ^a	1141,178 ^a	—	—	—
T_{00}	11834,295	12080,750	—	11961,478	11695 ± 15 ^b
ν_1	874,077	890,105	—	860 ^c	1090 ± 80 ^d
ν_2	514,574	525,670	—	560 ^e	555 ± 15 ^b
ν_3	748,155	775,861	—	660 ^c	—
2 ν_2	1025,614	1047,508	—	—	—
$\nu_2 + \nu_3$	1244,709	1282,810	—	—	—
$\nu_1 + \nu_2$	1378,878	1405,834	—	—	—
2 ν_3	1457,530	1506,026	—	—	—
3 ν_2	1533,228	1565,594	—	—	—
$\nu_1 + \nu_3$	1556,675	1600,996	—	—	—
2 ν_1	1738,293	1780,663	—	—	—
2 $\nu_2 + \nu_3$	1747,418	1786,574	—	—	—
$\nu_1 + 2\nu_2$	1879,048	1917,041	—	—	—
$\nu_2 + 2\nu_3$	1939,586	1996,807	—	—	—
3 ν_3	2037,439	2079,934	—	—	—

Примечание. ^a Рассчитано в соответствии с выражением (1) с учетом ZPE(X^1A_1) = 1443,523 см⁻¹ [34]; ^b Anderson et al. [20]; I и II — результаты из работ Xie et al. [14] и Grebenshchikov et al. [10, 32]; ^c — без взаимодействия; ^e — с учетом взаимодействия; ^d — Allan et al. [47].

спектров высокого разрешения полосы ³A₂(000) ← ³A₁(000) в [18]. Для базисного набора aug-cc-pVQZ отклонение от экспериментального значения

возрастает до 341 см⁻¹. Такое поведение согласуется с предварительной оценкой, представленной в разд. 2. Из сравнения с результатами [10, 14, 32]

можно сделать вывод, что учет взаимодействия приведет к значительному изменению частот фундаментальных колебаний. Так, частота изгибной моды состояния 3A_2 может уменьшиться примерно на 50 см^{-1} , в то время как аналогичная мода состояния 3B_1 , наоборот, увеличится на те же 50 см^{-1} (см. табл. 3). Отметим, что именно изгибную моду стоит рассматривать как ориентир, так как значения фундаментальных частот остальных двух колебаний состояния 3A_2 (симметричный и асимметричный стретчинги) в настоящий момент не подкреплены спектрами высокого разрешения.

Таким образом, возможный сдвиг частоты колебания ν_2 состояния 3A_2 примерно на -50 см^{-1} означает, что базисного набора aug-cc-pVTZ будет недостаточно для достижения согласия с экспериментом и требуются ППЭ с более высокоуровневыми базисными наборами, такими как aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z или aug-cc-pV6Z. Как известно, увеличение базисного набора приводит к возрастанию корреляционной энергии, вклад которой в центры полос положительный. Это видно из сравнения результатов, полученных с базисными наборами aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ в табл. 2 и 3.

Увеличение базисного набора приводит и к возрастанию величины T_e (см. табл. 1) и, как следствие, T_{00} , что ухудшает итоговое согласие с экспериментом. Например, если предположить, что базисного набора aug-cc-pVQZ будет достаточно для достижения согласия по колебательным уровням энергии состояния 3A_2 после учета взаимодействия, то величина T_{00} будет примерно на 130 см^{-1} выше экспериментального значения, даже если ZPE состояния 3A_2 будет всего 1000 см^{-1} . С другой стороны, отметим, что при работе с возбужденными электронными состояниями критерий хорошего согласия с экспериментом обычно оценивается как $0,1\text{ эВ}$, поэтому требование согласия в 1 см^{-1} (как в случае основного электронного состояния) по центрам всех вибронных переходов является преждевременным с учетом приближений метода icMRCI(Q) и процедуры диабатизации.

Заключение

В данной работе проведены высокоуровневые *ab initio* расчеты для взаимодействующих триплетных состояний 3A_2 и 3B_1 молекулы озона методом icMRCI(Q) с активным пространством CAS(18, 12) с использованием орбитальных базисных наборов aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ. Показано, что процедура диабатизации, реализованная в пакете программ MOLPRO, позволяет получить гладкие координатные зависимости для диабатических ППЭ, в том числе в области их пересечения ($\alpha \in [115^\circ; 120^\circ]$). Однако точность описания *ab initio* энергий возбужденных электронных состояний все еще в разы ниже, чем в случае основного электронного состояния даже в относительно небольшом диапазоне изменения внутримолекулярных координат.

Показано, что при использовании базисного набора aug-cc-pVTZ центр вибронной полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ лучше всего согласуется с экспериментальным значением. Однако с точки зрения точности описания возбужденных колебательных уровней энергий состояния 3A_2 базиса aug-cc-pVTZ, очевидно, будет недостаточно с учетом тех сдвигов, которые появляются при включении в расчет недиагональных элементов взаимодействия диабатического потенциала. Это требует определенного компромисса при разработке итоговых *ab initio* ППЭ состояний 3A_2 и 3B_1 . Один из способов повышения гладкости координатной зависимости ППЭ основан на включении остальных близкорасположенных возбужденных электронных состояний в процедуру усреднения электронной волновой функции в рамках метода CASSCF. Отметим также, что разработка поверхностей дипольного момента с учетом взаимодействия является актуальной задачей для данных триплетных состояний.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-12-00171-П).

Список литературы

1. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kassi S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V. Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: Ultrasensitive experiments for probing potential energy function and vibrational dynamics // Phys. Rev. A. 2020. V. 102, N 5. P. 052804. DOI: 10.1103/PhysRevA.102.052804.
2. Васильченко С.С., Касси С., Монделейн Д., Кампаргье А. Лазерная спектроскопия высокого разрешения молекулы озона вблизи порога диссоциации // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 5. С. 315–322; Vasilchenko S.S., Kassi S., Mondelain D., Campargue A. High-resolution laser spectroscopy of the ozone molecule at the dissociation threshold // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 5. P. 373–380. DOI: 10.1134/S1024856021050237.
3. Ruscic B. Unpublished results obtained from active thermochemical tables (ATcT) based on the Core (Argonne) Thermochemical Network version 1.110. 2010.
4. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. High resolution infrared spectroscopy in support of ozone atmospheric monitoring and validation of the potential energy function // Mol. 2022. V. 27, N 3. P. 911. DOI: 10.3390/MOLECULES27030911.
5. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canu E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.M., Horneman V.M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Y., Matt W.,

- Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybiński R., Sadić I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2021.107949.
6. Delahaye T., Armante R., Scott N.A., Jacquinet-Husson N., Chédin A., Crépeau L., Crevoisier C., Douet V., Perrin A., Barbe A., Boudon V., Campargue A., Couderc L.H., Ebert V., Flaud J.M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia Tchana F., Kyuberis A., Li G., Lyulin O.M., Manceron L., Mikhailenko S., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Richard C., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Vispoel B., Yachmenev A., Yurchenko S. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. P. 111510. DOI: 10.1016/J.JMS.2021.111510.
 7. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. Infrared spectra of $^{16}\text{O}_3$ in the 900–5600 cm^{-1} range revisited: Empirical corrections to the S&MPO and HITRAN2020 line lists // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2021. V. 276. P. 107936. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2021.107936.
 8. Albert D., Antony B.K.K., Ba Y.A., Babikov Y.L., Bollard P., Boudon V., Delahaye F., Del Zanna G., Dimitrijević M.S., Drouin B.J., Dubernet M.-L.L., Duensing F., Emoto M., Endres C.P.P., Fazliev A.Z., Glorian J.-M.M., Gordon I.E., Gratier P., Hill C., Jevremović D., Joblin C., Kwon D.-H.H., Kochanov R.V., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Marinković B.P., Markwick A., Marquart T., Mason N.J., Mendoza C., Millar T.J., Moreau N., Morozov S.V., Möller T., Müller H.S.P.P., Mulas G., Murakami I., Pakhomov Y., Palmeri P., Penguen J., Perevalov V.I., Piskunov N., Postler J., Privezentsev A.I., Quinet P., Ralchenko Y., Rhee Y.-J.J., Richard C., Rixon G., Rothman L.S., Roueff E., Ryabchikova T., Sahal-Bréchet S., Scheier P., Schilke P., Schlemmer S., Smith K.W., Schmitt B., Skobelev I.Y., Srećković V.A., Stempels E., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vastel C., Vujić V., Wakelam V., Walton N.A., Zeippen C., Zwiölf C.M. A decade with VAMDC: Results and ambitions // *Atoms*. 2020. V. 8, N 4. P. 76. DOI: 10.3390/atoms8040076.
 9. Vasilchenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. Predissociation and pressure dependence in the low frequency far wing of the Wulf absorption band of ozone near 1.2 μm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2021. P. 107678. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107678.
 10. Grebenshchikov S.Yu., Qu Z.-W., Zhu H., Schinke R. Spin-orbit mechanism of predissociation in the Wulf band of ozone // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. P. 021102. DOI: 10.1063/1.2219444.
 11. Mondelain D., Jost R., Kassi S., Judge R.H., Tyuterev V., Campargue A. Predissociation and spectroscopy of the $^3\text{A}_2(000)$ state of $^{18}\text{O}_3$ from CRDS spectra of the $^3\text{A}_2(000) \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1(110)$ hot band near 7900 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2012. V. 113, N 11. P. 840–849. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.01.015.
 12. Abel B., Charvát A., Deppe S.F. Lifetimes of the lowest triplet state of ozone by intracavity laser absorption spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 277, N 4. P. 347–355. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00893-2.
 13. Inard D., Bouvier A.J., Bacis R., Churassy S., Bohr F., Brion J., Malicet J., Jacom M. Absorption cross-sections and lifetime of the $^3\text{A}_2$ “metastable” state of ozone // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 515–524. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00200-0.
 14. Xie D., Guo H., Peterson K.A. *Ab initio* characterization of low-lying triplet state potential-energy surfaces and vibrational frequencies in the Wulf band of ozone // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 10404. DOI: 10.1063/1.1417502.
 15. Wachsmuth U., Abel B. Linewidths and line intensity measurements in the weak $^3\text{A}_2(000) \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1(000)$ band of ozone by pulsed cavity ringdown spectroscopy // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108, N D15. P. 4473. DOI: 10.1029/2002JD003126.
 16. Wulf O.R., Deming L.S. The effect of visible solar radiation on the calculated distribution of atmospheric ozone // *Terr. Magn. Atmos. Electr.* 1936. V. 41, N 4. P. 375–378. DOI: 10.1029/TE0411004P00375.
 17. Wulf O.R., Deming L.S. The distribution of atmospheric ozone in equilibrium with solar radiation and the rate of maintenance of the distribution // *Terr. Magn. Atmos. Electr.* 1937. V. 42, N 2. P. 195–202. DOI: 10.1029/TE0421002P00195.
 18. Bouvier A.J., Inard D., Veyret V., Bussey B., Bacis R., Churassy S., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Contribution to the analysis of the $^3\text{A}_2 \leftarrow \text{X}^1\text{A}_2$ “Wulf” transition of ozone by high-resolution Fourier transform spectrometry // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190, N 2. P. 189–197. DOI: 10.1006/jmsp.1998.7578.
 19. Deppe S.F., Wachsmuth U., Abel B., Bittererová M., Grebenshchikov S.Yu., Siebert R., Schinke R. Resonance spectrum and dissociation dynamics of ozone in the $^3\text{B}_2$ electronically excited state: Experiment and theory // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. P. 5191. DOI: 10.1063/1.1778381.
 20. Anderson S.M., Mauersberger K. Ozone absorption spectroscopy in search of low-lying electronic states // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100, N D2. P. 3033. DOI: 10.1029/94JD03003.
 21. Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K. Near infrared absorption spectra of $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$: Adiabatic energy of the $^1\text{A}_2$ state? // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 3826. DOI: 10.1063/1.458767.
 22. Anderson S.M., Hupalo P., Mauersberger K. Rotational structure in the near infrared absorption spectrum of ozone // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 737. DOI: 10.1063/1.465747.
 23. Günther J., Anderson S.M., Hilpert G., Mauersberger K. Rotational structure in the absorption spectra of $^{18}\text{O}_3$ and $^{16}\text{O}_3$ near 1 μm : A comparative study of the $^3\text{A}_2$ and $^3\text{B}_2$ states // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. P. 5449. DOI: 10.1063/1.475933.
 24. Braunstein M., Martin R.L., Hay P.J. Investigation of the role of triplet states in the Wulf bands of ozone // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. P. 3662. DOI: 10.1063/1.468595.
 25. Bouvier A.J., Veyret V., Russier I., Inard D., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. A comparative rotational analysis of the 0_0^0 bands of the $^3\text{A}_2 \leftarrow ^1\text{A}_1$ Wulf transition for the isotopomers $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ of ozone by high resolution Fourier transform spectrometry // *Spectrochim. Acta*. 1999. V. 55, N 14. P. 2811–2821. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00096-7.
 26. Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Spectroscopy and pre-

- dissociation of the 3A_2 electronic state of ozone $^{16}O_3$ and $^{18}O_3$ by high resolution Fourier transform spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2001. V. 57, N 3. P. 561–579. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00409-1.
27. *Mirahmadi M., Pérez-Ríos J., Egorov O., Tyuterev V., Kokoouline V.* Ozone formation in ternary collisions: Theory and experiment reconciled // *Phys. Rev. Lett.* 2022. V. 128, N 10. P. 108501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.128.108501.
 28. *Rosmus P., Palmieri P., Schinke R.* The asymptotic region of the potential energy surfaces relevant for the $O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons O_3$ reaction // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 4871. DOI: 10.1063/1.1491396.
 29. *Braunstein M., Pack R.T.* Simple theory of diffuse structure in continuous ultraviolet spectra of polyatomic molecules. III. Application to the Wulf–Chappuis band system of ozone // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 6378. DOI: 10.1063/1.462632.
 30. *Minaev B., Egren H.* The interpretation of the Wulf absorption band of ozone // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 217, N 5–6. P. 531–538. DOI: 10.1016/0009-2614(93)E1445-M.
 31. *Egorov O., Valiev R.R., Kurten T., Tyuterev V.* Franck-Condon factors and vibronic patterns of singlet-triplet transitions of $^{16}O_3$ molecule falling near the dissociation threshold and above // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 273. P. 107834. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107834.
 32. *Grebenshchikov S.Yu., Qu Z.-W., Zhuz H., Schinke R.* New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 2044–2064. DOI: 10.1039/B701020F.
 33. *Васильченко С.С., Егоров О.В., Тютереv В.Г.* Эксперимент по регистрации поглощения озона при переходах в триплетное электронное состояние 3A_2 высокочувствительным методом лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания в интервале 9350–10000 cm^{-1} // *Оптика атмoсф. и океана*. 2022, Т. 35, № 12. С. 971–978.
 34. *Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A., Holka F., Szalay P.G.* 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. DOI: 10.1063/1.4821638.
 35. *Simah D., Hartke B., Werner H.-J.* Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled *ab initio* potential energy surfaces // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 4523. DOI: 10.1063/1.479214.
 36. *Karman T., Besemer M., van der Avoird A., Groenenboom G.C.* Diabatic states, nonadiabatic coupling, and the counterpoise procedure for weakly interacting open-shell molecules // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 094105. DOI: 10.1063/1.5013091.
 37. *Mead C.A., Truhlar D.G.* Conditions for the definition of a strictly diabatic electronic basis for molecular systems // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 6090. DOI: 10.1063/1.443853.
 38. *Werner H.-J., Meyer W.* MCSCF study of the avoided curve crossing of the two lowest $1\Sigma^+$ states of LiF // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. P. 5802. DOI: 10.1063/1.440893.
 39. *Varandas A.J.C.* Accurate *ab initio* potential energy curves for the classic Li–F ionic-covalent interaction by extrapolation to the complete basis set limit and modeling of the radial nonadiabatic coupling // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 124128. DOI: 10.1063/1.3237028.
 40. *An H., Baeck K.K.* A practical and efficient diabaticization that combines Lorentz and Laplace functions to approximate nonadiabatic coupling terms // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 194102. DOI: 10.1063/1.4935607.
 41. *Brady R.P., Yurchenko S.N., Kim G.-S., Somogyi W., Tennyson J.* An *ab initio* study of the rovibronic spectrum of sulphur monoxide (SO): Diabatic vs. adiabatic representation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 24076–24088. DOI: 10.1039/D2CP03051A.
 42. *Werner H.-J., Knowles P.J., Manby F.R., Black J.A., Doll K., Heßelmann A., Kats D., Köhn A., Korona T., Kreplin D.A., Ma Q., Miller T.F., Mitrushchenkov A., Peterson K.A., Polyak I., Rauhut G., Sibaev M.* The Molpro quantum chemistry package // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. P. 144107. DOI: 10.1063/5.0005081.
 43. *Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M. et al.* MOLPRO, version 2019.2, a package of *ab initio* programs. URL: <https://www.molpro.net> (last access: 15.11.2022).
 44. *Partridge H., Schwenke D.W.* The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 4618. DOI: 10.1063/1.473987.
 45. *Ho T.-S., Rabitz H.* A general method for constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from *ab initio* calculations // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 2584. DOI: 10.1063/1.470984.
 46. *Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., Harris G.J., Polyansky O.L., Ramanlal J., Zobov N.F.* DVR3D: A program suite for the calculation of rotation-vibration spectra of triatomic molecules // *Comp. Phys. Comm.* 2004. V. 163, N 2. P. 85–116. DOI: 10.1016/j.cpc.2003.10.003.
 47. *Allan M., Mason N.J., Davies J.A.* Study of electronically excited states of ozone by electron-energy-loss spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 5665. DOI: 10.1063/1.472412.

O. V. Egorov. Diabatic potential energy surfaces of the interacting triplet states 3A_2 и 3B_1 of the ozone molecule.

Three-dimensional *ab initio* potential energy surfaces of the interacting triplet states 3A_2 and 3B_1 of the O_3 molecule are constructed within the diabaticization approach implemented in the MOLPRO package. These two states are responsible for the strongest singlet-triplet transitions in the Wulf band of O_3 . The molecular orbitals are optimized by the state-averaged CASSCF with the active space CAS(18, 12) involving three electronic states (X^1A_1 , 3A_2 , and 3B_1). The correlation energy is computed by icMRCI(Q). The impact of the basis set size on the accuracy of both the adiabatic excitation energy and origins of the vibronic transitions is analyzed.