

Сведения о выполненных работах в 2020 году
по проекту «Озон: радиационные свойства на пороге диссоциации, процессы
формирования, релаксации и распада; спектроскопическое обеспечение для
моделирования спутниковых наблюдений»,
поддержанному Российским научным фондом
Соглашение № 19-12-00171

Руководитель Тютюрев Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук

Экологические и климатические приложения стимулируют проведение лабораторных исследований спектров изотопических модификаций молекулы озона с высоким разрешением. Высоковозбуждённые колебательные состояния озона и его изотопов играют ключевую роль в моделировании колебательной динамики, интерпретации измерений в условиях non-LTE в верхних слоях атмосферы, в понимании эффектов нарушения симметрии вследствие изотопозамещения, а также в анализе высокочувствительных лазерных и Фурье экспериментов. Точая *ab initio* поверхность потенциальной энергии (ППЭ), описывающая квантовые движения ядер в молекуле является необходимым компонентом для многих смежных исследований. Так как молекула озона имеет сложную электронную структуру, все опубликованные ранее ППЭ были получены в рамках приближения Борна-Оппенгеймера (БО). Вследствие эффекта Яна-Теллера молекула озона обладает тремя идентичными потенциальными ямами в основном электронном состоянии, разделенными относительно высокими барьерами между равновесными геометриями. Однако взаимодействие и возможные эффекты туннелирования между тремя ямами для высокоэнергетических состояний и их влияние на изотопические эффекты, соответствующие симметричным или асимметричным замещениям, до сих пор не были выяснены. При этом нет и точных экспериментальных данных, необходимых для верификации теоретических работ в нескольких важных частотных диапазонах по спектрам изотопов, в особенности, вблизи порога диссоциации.

Результаты в этой области исследования были опубликованы [1-8] в 2020 году в сотрудничестве с центром национальных исследований (CNRS) Франции (университеты Реймса и Гренобля) и Будапештским университетом:

1) Стандартное приближение БО не включало зависимость молекулярной ППЭ от ядерных масс. В работе [1] впервые представлены массово-зависимые диагональные поправки Борна-Оппенгеймера (DBOC) к *ab initio* поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния как для молекулы $^{16}\text{O}_3$, так и для её гомогенных изотопных модификаций: $^{17}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$. Анализ результатов, полученных с использованием точных вариационных расчётов, показал, что учёт поправок DBOC значительно повышает точность расчётов центров колебательных полос по сравнению с предыдущими эталонными *ab initio* расчётами. Значения среднеквадратичных отклонений от экспериментальных данных уменьшились примерно в два раза. Для набора колебательных состояний $^{16}\text{O}_3$ до пятого обертона

по изгибному колебанию (bending) и до четвёртых обертонов по валентным колебаниям (stretching) средние отклонения от экспериментальных данных уменьшились с 0.7 см⁻¹ до примерно 0.1 см⁻¹. При этом наиболее сильно повысилась точность расчёта энергий изгибных и изгибно-валентных состояний. В случае центров изгибных полос, известных экспериментально с высоким спектральным разрешением, ошибки расчётов снижаются более чем на порядок до 0,02 см⁻¹ от наблюдаемых значений и приближаются к экспериментальной погрешности. Аналогичное повышение точности для тяжелых изотопологов свидетельствует, что включённые DBOC поправки почти полностью устраняют систематические ошибки в ab initio данных для колебательных уровней, расположенных до половины от энергии диссоциации. Полученные результаты демонстрируют возможности мультиреференсных ab initio методов. Новые наборы ab initio колебательных состояний послужат основой для улучшения эффективных спектроскопических моделей, необходимых для анализа спектров с высоким разрешением, в особенности для случаев случайных резонансов с «темными» состояниями, требующих точных теоретических предсказаний.

2) В работе [2] представлено первое теоретическое исследование делокализации высокоэнергетических квантовых состояний, а также предсказание расщеплений вращательно-колебательных полос как для основного, так и для тяжелых изотопологов озона. В рассмотрение была включена молекула O₃ {16O16O16O} с полной атомной массой 48 а.е. и семейство симметричных и асимметричных изотопомеров с общей массой 50 а.е., обогащённых тяжелым 18O-кислородом {16O16O18O, 16O18O16O, 18O16O16O}. Энергии и волновые функции связанных состояний озона вычислены с использованием полной симметрии в гиперсферических координатах с учётом трех потенциальных ям из-за эффекта Яна-Теллера. Полученные центры колебательных полос оказалась на порядок более точными по сравнению с другими теоретическими результатами, в которых использовался глобальный подход с учётом трёх ям, что было установлено путем сравнения с доступными экспериментальными данными. Согласно [2], колебательные состояния должны отклоняться от расчётов по традиционным спектроскопическим моделям в зависимости от типа колебательного движения. Показано, что состояния, расположенные глубоко в эквивалентных потенциальных ямах, имеют близкие энергии с незначительным расщеплением. Однако состояния, приближающиеся к порогу диссоциации, расположенные чуть ниже потенциальных барьеров, разделяющих ямы, расщепляются из-за туннелирования между ямами, что приводит к расщеплению колебательно-вращательных подполос. Амплитуды соответствующих эффектов и их возможное влияние на колебательно-вращательные полосы из-за взаимодействия между тремя потенциальными ямами были оценены с помощью ab initio ППЭ, разработанной участниками проекта. С практической точки зрения данный эффект предсказывает наличие нового типа возмущений в наблюдаемых колебательно-вращательных полосах: эти полосы должны быть разделены на подполосы со смещёнными центрами и различными вращательными постоянными. Другое следствие состоит в том, что делокализованные состояния, соответствующие

классическим траекториям [3] «блуждающих» (“roaming”) движений атома О с большой амплитудой вокруг двухатомного фрагмента O₂, будут отсутствовать в традиционном приближении с одной потенциальной ямой.

3) В работе [4] были опубликованы высокочувствительные лазерные эксперименты, направленные на изучение функции потенциальной энергии и интерпретацию колебательной динамики молекулы озона вблизи порога диссоциации. Возбуждённые колебательно-вращательные состояния являются идеальным инструментом для оценки точности ППЭ, полученной методами *ab initio*, но их обнаружение с помощью абсорбционной спектроскопии особенно сложно из-за резкого уменьшения интенсивностей с ростом энергии для соответствующих комбинационных и обертоновых полос. В работе найдены две новые колебательные полосы в области высоких энергий посредством использования высокочувствительной внутривибрационной спектроскопии, позволяющей регистрировать поглощение α_{min} до 10^{-11} см⁻¹ включительно. Найденные полосы на девять порядков менее интенсивны, чем хорошо известная основная полоса ν_3 в районе 10 мкм. В результате анализа было экспериментально определено 240 колебательно-вращательных уровней энергии для верхних колебательных состояний. Соответствующие вращательные структуры расположены между 93,1 и 96,7% от порога диссоциации и являются наиболее высоко-возбужденными состояниями озона, измеренными в настоящее время. Значения центров полос и вращательных констант, полученные из анализа спектров, подтверждают отсутствие активационного барьера в направлении пути минимальной энергии к порогу диссоциации [Phys. Rev. Lett. 113, 143002 (2014)].

Другая важная задача, представляющая интерес как для фундаментальной молекулярной физики, так и для non-LTE приложений, касается зависимости вероятностей переходов (и связанных с ними радиационных коэффициентов Эйнштейна) от колебательных возбуждений при высоких энергиях. Наши измерения показали неожиданный результат: гораздо большие положительные вариации интенсивностей комбинационных полос с большими квантовыми числами изгибного колебания, чего не наблюдалось в более ранних работах в области низких энергий. Важный вопрос в контексте динамики ядер молекулы озона касается взаимодействия трех идентичных потенциальных ям молекулы озона в основном электронном состоянии, которое возникает из-за эффекта Яна-Теллера. Анализ измеренных полос подтверждает точность *ab initio* поверхности потенциальной энергии и теоретические выводы нашей работы [2], согласно которой колебательные состояния должны демонстрировать отклонения от обычных *ab initio* расчетов с одной потенциальной ямой вблизи порога диссоциации. В рамках данного проекта было установлено, что измеренное значение центра полосы (1,6,3)-(000) имеет лучшее согласие с расчётом, при котором учитываются три потенциальные ямы. Данное комбинационное состояние имеет одновременное большое возбуждение как изгибной ($\nu_2 = 6$), так и асимметричной мод ($\nu_3 = 3$), направленных в сторону ближайшей потенциальной ямы. Этот результат можно интерпретировать как первое наблюдение влияния

взаимодействий квантовых состояний в трёх потенциальных ямах на спектр молекулы O₃.

4) Несмотря на значительный прогресс в изучении инфракрасных спектров поглощения, все еще остаются диапазоны частот, в которых спектры отсутствуют или недостаточно точны. В особенности это справедливо для области 2,5 мкм молекулы озона, где вклады от многих перекрывающихся полос выше 3500 см⁻¹ делают спектр очень сложным для интерпретации. В работе [5] спектральный диапазон от 3600 до 4300 см⁻¹ молекулы озона был заново исследован, что привело к значительному улучшению анализа самой сильной полосы $\nu_1+3\nu_3$ диапазона, наблюдаемой в спектрах атмосферы. Недавние достижения в области теоретических расчётов и измерений горячей полосы $4\nu_3-\nu_3$, позволили установить сильный ангармонический резонанс с «темной» полосой $3\nu_1+\nu_2$. Так как состояние (310) также взаимодействует с (211), то необходимо было включить семь колебательных состояний, чтобы описать 3389 центров линий со среднеквадратичным отклонением $3,54 \times 10^{-3}$ см⁻¹ и 1295 интенсивностей. Новая улучшенная информация по энергиям колебательно-вращательных уровней и центрам линий может быть использована для улучшения существующих моделей non-LTE спектров атмосферного озона при энергиях выше 3500 см⁻¹. Полученные списки линий были включены в информационную систему «Спектроскопия и молекулярные свойства озона» (S & MPO <https://smpro.iao.ru/>), разработанную российскими и французскими партнерами, которая доступна через Европейский «Интернет-Центр атомных и молекулярных данных» (VAMDC) [6].

Для дважды дейтерированных асимметричных изотопологов озона, в работе [7] были проанализированы тринадцать полос Cs- изотопа ¹⁶O¹⁸O¹⁸O на основе спектров, полученных с использованием смесей ¹⁶O₂/¹⁸O₂ и зарегистрированных в интервале от 950 до 3500 см⁻¹. Всего было проанализировано 11402 колебательно-вращательных переходов (соответствующих 8784 энергиям верхних состояний). Центры линий были описаны со среднеквадратичным отклонением от 0,001 до 0,002 см⁻¹. Итоговые сравнения показали хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими центрами полос и вращательными константами, предсказанными на основе ab initio поверхности потенциальной энергии.

5) В работе [8] были представлены и проанализированы ab initio поверхности потенциальной энергии комплексов (O₃ +Ar) и (O₃ +He), описывающих взаимодействие молекулы озона с атомами благородных газов. Результаты, касающиеся равновесной конфигурации, барьеров и связанных вращательных состояний димеров, а также сечений рассеяния на вращательных уровнях O₃ хорошо согласуются с последними результатами, доступными в литературе (PCCP, 2020. Vol. 22. P. 1869).

1. Tajti A., Szalay P.G., Kochanov R., Tyuterev V.G. Diagonal Born–Oppenheimer corrections to the ground electronic state potential energy surfaces of ozone: improvement of ab initio vibrational band centers for the ¹⁶O₃, ¹⁷O₃ and ¹⁸O₃

- isotopologues. *Physical chemistry chemical physics*, V. 22, Is. 42, PP. 24257-24269 (2020)
2. Kokoouline V., Lapierre D., Alijah A., Tyuterev, V. Localized and delocalized bound states of the main isotopologue 48O_3 and of 18O -enriched 50O_3 isotopomers of the ozone molecule near the dissociation threshold. *Physical Chemistry Chemical Physics*, V. 22, Is.28, PP. 15885-15899 (2020)
 3. Egorov O.V., Mauguiere F., Tyuterev V.G. Periodic orbits and bifurcations of the vibrational modes of the ozone molecule at high energies. *Russian Physics Journal*, V. 62, Is. 10, PP. 1917-1925 (2020)
 4. 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. *Physical Review A*, V. 102, P. 052804 (2020)
 5. Mikhailenko S., Barbe A. High resolution infrared spectrum of 16O_3 : The 3600–4300 cm^{-1} range reinvestigated. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 244, P. 106823 (2020)
 6. Albert D., Antony B., Ba Y.A., Babikov Y.L., ... Kochanov. R., ...Tyuterev. V., et al. (45 authors). A decade with VAMDC: Results and ambitions. *Atoms*, V. 8, P. 76 (2020)
 7. Starikova E., Barbe A., De Backer M.-R., Tyuterev V. Analysis of thirteen absorption bands of $16\text{O}18\text{O}18\text{O}$ ozone isotopomer in the 950–3500 cm^{-1} infrared spectral range. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, V. 257, P. 107364 (2020)
 8. Egorov O.V., Tretyakov A.K. Comparative analysis of the interaction potentials of the ozone molecule with atoms of noble gases: $\text{O}_3\text{-Ar}$ and $\text{O}_3\text{-He}$ complexes. *Russian Physics Journal*, V. 63, Is. 4, PP. 607-615 (2020)