

Сведения о выполненных работах в 2023 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

Основной целью второй фазы проекта является экспериментальное и теоретическое исследование спектральных свойств и динамики озона на квантовом молекулярном уровне над первым порогом диссоциации $D_0 = 9654 \text{ см}^{-1}$. Проведены лазерные лабораторные эксперименты по регистрации спектров высокого разрешения синглетно-триплетных электронных полос озона выше D_0 в интервале длин волн $1.06\text{--}0.78$ микрон, известных как полосы Вульфа в ближней ИК-области. Ввиду большого динамического диапазона поглощения эксперименты были проведены двумя спектроскопическими методами: с помощью разработанного специально для выполнения целей проекта спектрометра прямой абсорбционной спектроскопии (TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) для измерения в диапазоне сильного и среднего поглощения и методом спектроскопии внутривибронного затухания cw-CRDS (continuous-wave Cavity-Ring-Down Spectroscopy) в более слабых полосах непосредственно над порогом диссоциации.

Метод cw-CRDS впервые применен для регистрации спин-вращательных структур пяти полос системы Вульфа в вибронных спектрах озона. Его преимуществами по сравнению с Фурье-спектрометрами и импульсными лазерными источниками являются высокая чувствительность по коэффициенту поглощения на уровне $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$, стабильность базовой линии, прецизионная квазинепрерывная перестройка частоты излучения лазеров с внешним резонатором, возможность прямого измерения коэффициента поглощения при «стационарной» или «динамической» регистрации. Получены абсолютные значения сечений поглощения озона в диапазоне $9745\text{--}10850 \text{ см}^{-1}$ синглет-триплетных электронно-колебательных полос $3A_2(010) - X1A_1(000)$, $3A_2(020) - X1A_1(000)$ с погрешностью менее 3 %. Эти данные могут быть использованы в спутниковых лимбовых измерениях для зондирования атмосферного озона на очень длинном оптическом пути. Новый TDLAS спектрометр дополняет экспериментальный комплекс, позволяя регистрировать сильное поглощение от $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ и выше, недоступное для метода CRDS. Измерены и рекомендованы для атмосферных приложений сечения поглощения в диапазоне $11900\text{--}12780 \text{ см}^{-1}$.

Рассчитаны списки линий для спин-вращательно-колебательных структур синглет-триплетных электронных полос Вульфа, в интервале измерений CRDS ($9745\text{--}10850 \text{ см}^{-1}$) и TDLAS ($11900\text{--}12800 \text{ см}^{-1}$). Достигнуто хорошее согласие с экспериментом по центрам и интенсивностям линий полосы $3A_2(010) \leftarrow X1A_1(000)$, имеющей разрешенную спин-вращательную структуру. Впервые разработана *ab initio*

поверхность для дальнедействующей части потенциальной энергии основного электронного состояния молекулы озона в направлении основного канала диссоциации с теоретическим значением предела диссоциации: $D_e(\text{ab initio}) = 9230.70 \text{ см}^{-1}$, отличающегося от экспериментального $D_e(\text{empirical}) = 9230.08 \pm 4.85 \text{ см}^{-1}$ на 0.0067 %. Расчёты выполнены с учётом спин-орбитального взаимодействия между девятью электронными состояниями, асимптотически сходящимися в D_e .

В рамках коллаборации с CNRS (Франция) проведен анализ измеренных спектров различных изотопических форм озона в терагерцовом диапазоне 0.9–6 THz совместно с прецизионными данными микроволновых (МВ) спектров, а также новых Фурье-спектров полос в дальнем ИК-диапазоне. Обнаружены нетривиальные температурные эффекты, специфические для диапазона выше 3 THz. Полученные *ab initio* радиационные коэффициенты Эйнштейна необходимы для моделирования эмиссионных и абсорбционных спектров для различных температур, а также в условиях нарушения локального термодинамического равновесия (non-LTE) в верхней атмосфере, в том числе для измерений спутника EU FORUM, целью которого является исследование уходящего от Земли в космос теплового излучения в длинноволновом диапазоне и его влияния на эволюцию климата.

Для изотопологов, содержащих два или три атома ^{17}O , все уровни энергии разрешены по симметрии в отличие от бозонных вариантов точечной группы C_{2v} , где существуют только уровни симметрии A_1, A_2 . Вследствие этого такие фермионные изотопомеры имеют в два раза больше уровней энергии и разрешенных по симметрии переходов, а в теоретических моделях возникает необходимость учета дополнительных случайных резонансов. Многореференсным квантово-химическим методом совместно с Будапештским Университетом рассчитаны зависящие от масс DBOC коррекции (Diagonal Born-Oppenheimer Corrections) к приближению Борна-Оппергеймера поверхности потенциальной энергии (ППЭ) озона в основном электронном состоянии. Рассчитаны центры колебательных полос для симметричных и асимметричных изотопомеров озона, содержащих тяжелые бозонные ^{18}O , а также фермионные ^{17}O изотопы кислорода. Это позволило значительно уменьшить погрешности нового *ab initio* расчета для всех фундаментальных полос этих изотопических форм озона, измеренных и проанализированных в совместной работе с Реймским Университетом.

Продолжено исследование влияния симметрии и делокализация волновых функций между тремя потенциальными ямами молекулы озона, образованными вследствие эффекта Яна-Теллера, на времена жизни метастабильных состояний и на плотность энергий столкновительных резонансов выше диссоционного предела при замещении ядер в молекуле тяжелыми изотопами кислорода. Для нахождения качественных трансформаций форм колебаний применены вариационные расчеты волновых функций в сочетании с исследованиями форм орбит квазиклассического движения ядер в конфигурационном пространстве. С использованием метода complex absorbing potential (CAP) рассчитаны распределения ширин метастабильных уровней и времен жизни резонансов для всех рассмотренных изотопологов озона в

зависимости от энергий, а также степени и типа делокализации волновых функций. Анализ глобальных волновых функций и соответствующих квази-классических траекторий позволил выделить пять характерных типов scattering resonances – «резонансы рассеяния», включая долгоживущие резонансы типа Фешбаха и резонансы типа “roaming”, которые могут приводить к каналам распада на фрагменты с различным изотопическим составом. Классификация на пять типов метастабильных состояний на фоне континуума O_3^* , характерных для бозонов, сохраняется также и для фермионных модификаций, хотя количественные распределения времен жизни различны и остаются специфическими для каждого варианта изотопозамещений.

Внесены изменения в интернет-доступную информационную систему S&MPO (Spectroscopy and Molecular Properties of Ozone, <http://smpo.tsu.ru/>), разработанную авторами проекта, включая изменения в структуре базы данных. Более развитый функционал ИС позволил включить ряд результатов проекта в их графическом либо табличном представлениях.