

Сведения о выполненных работах в 2021 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

Одной из наиболее практически важных задач для дистанционного зондирования атмосферного озона является решение проблемы определения точных радиационных свойств озона в микроволновом (МВ) и инфракрасном (ИК) диапазонах для получения согласованных данных об интенсивностях полос поглощения или эмиссии излучения. Новый полный набор параметров в МВ и ИК диапазонах 0-5600 см⁻¹, основанный на анализе экспериментальных Фурье-спектров совместно с лабораторией GSMA Реймского Университета и на наших оригинальных *ab initio* расчетах для МВ диапазона и тридцати ИК полос, опубликован и размещен в информационную систему S&MPO.

Валидации параметров спектральных линий озона, проведенные с помощью независимых атмосферных и лабораторных измерений, опубликованных в отчете NASA&Caltech в 2021 г. (G. Toon, "Ozone Spectroscopy Evaluation Update, JPL NASA, Caltech, 2021-07-14": URL https://mark4sun.jpl.nasa.gov/report/O3_Spectroscopy_Eval_2021_07_14.pdf) показали, что предложенная в рамках нашего проекта база параметров спектральных линий S&MPO является, по совокупности характеристик, наиболее точной выше 1135 см⁻¹, за исключением одного узкого интервала 2975–3205 см⁻¹, из всех имеющихся баз данных и «лайн-листов». Сравнения, опубликованные в [10] с прецизионными экспериментами Немецкого аэрокосмического центра DRL (Birk, Wagner), которые приняты за эталон ниже 1135 см⁻¹, также показывают согласие на метрологическом уровне точности: различия в интегральных интенсивностях 0.07 % и 0.25 % для фундаментальных полос в 10 мкм с разбросом отклонений для абсолютных интенсивностей сильных линий в пределах 0.25 %.

Опубликованные нами *ab initio* расчеты позволили значительно улучшить согласованность интенсивностей линий в различных спектральных окнах по сравнению с HITRAN2016 и всеми другими доступными компиляциями. Валидация Caltech&NASA показала, что «VSF-коэффициент» дисперсии в диапазоне 630-4933 см⁻¹, который характеризует согласованность натуральных измерений концентрации озона по его поглощению ИК излучения, полученных из разных спектральных интервалов, существенно уменьшился при использовании наших параметров линий озона. Уменьшение дисперсии интенсивностей полос по отношению к HITRAN2016 составило 2.7 раза для лабораторных спектров Kitt-Peak (NASA), 1.9 раза для спектров с аэростата и 2.1 раза для атмосферных наблюдений телескопами с Земли. Это позволило снизить среднеквадратичные VSF-флуктуации

измерений озона от интервала к интервалу до 1.06 %, 2.58 % и 1.33 %, соответственно, для этих типов экспериментов.

Выполнено комплексное исследование влияния изотопозамещения на внутримолекулярную динамику молекулы озона в рамках квантовой и классической нелинейной динамики на *ab initio* поверхности потенциальной энергии. Расчёт времен жизни полной системы волновых функций метастабильных состояний изотопологов озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ проведен квантовым методом на полной перестановочно-инверсионной группе симметрии с учетом взаимодействия трех потенциальных ям, возникающих в основном электронном состоянии из-за эффекта Яна-Теллера.

Совместно с University Nijmegen впервые построена *ab initio* поверхность потенциальной энергии для комплекса $\text{O}_3\text{-N}_2$, на основе которой были изучены его связанные состояния и спектр. Найдена глубина глобального минимума -348.88 см $^{-1}$, что примерно в 1.5 раза больше, чем в случае комплекса $\text{O}_3\text{-Ar}$. Установлено пять типов возбуждённых колебательных состояний: торсионное и его обертоны, изгибное, твистинг и радиальная мода. Предсказаны квантовые уровни и вероятности спектральных переходов. Полученные результаты указывают на то, что комплекс $\text{O}_3\text{-N}_2$ является стабильным и может поглощать излучение в условиях атмосферы вследствие достаточного количества связанных квантовых состояний.

Рассчитаны сечения рассеяния на вращательных и колебательных уровнях для столкновительных комплексов $\text{O}_3\text{-Ar}$, $\text{O}_3\text{-He}$, $\text{O}_3\text{-N}_2$. Значения сечений для столкновительного комплекса $\text{O}_3\text{-Ar}$ в целом оказались более сильными (примерно в 1.5 раза) по сравнению с $\text{O}_3\text{-He}$, что объясняется различиями в потенциалах межмолекулярного взаимодействия. Селективность скоростных коэффициентов по температуре оказалась выше при возбуждении Ar. Впервые рассмотрено 300 колебательных каналов рассеяния для $\text{O}_3\text{-Ar}$ и $\text{O}_3\text{-N}_2$, что покрывает область диссоциации O_3 за счёт использования высокоточной *ab initio* поверхности O_3 в сочетании с нашими потенциалами взаимодействия. Рассчитаны коэффициенты скоростей возбуждения и релаксации при столкновениях с Ar и N_2 для 90000 различных переходов внутри 300 колебательных состояний O_3 . Значения коэффициентов оказываются близкими в пределах 30% для данных двух столкновительных комплексов, что объясняется близкой, в пределах 19 %, приведённой массой.

Проведено теоретическое моделирование скорости формирования озона в реакции типа $\text{O}_2+\text{O}+\text{M} \rightarrow \text{O}_3+\text{M}'$, где трёх-частичные столкновения описываются без использования приближения двухступенчатого механизма на примере система $\text{O}_2+\text{O}+\text{Ar} \rightarrow \text{O}_3+\text{Ar}'$, которая имеет родственные общие качественные характеристики по температурной зависимости формирования озона с реакциями $\text{O}_2+\text{O}+\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3+\text{N}_2'$ и $\text{O}_2+\text{O}+\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3+\text{O}_2'$, происходящими в реальной атмосфере. Рассчитаны скорости реакции формирования озона, $\text{O}_2+\text{O}+\text{Ar} \rightarrow \text{O}_3+\text{Ar}'$, для интервала температур 5-900 K.

Получено качественное согласие теории с данными большинства экспериментов в широком диапазоне температур.

Опубликованы результаты регистрации Cavity Ring-Down (CRDS) лазерных экспериментов основного изотополога озона $^{16}\text{O}_3$ в диапазоне 7920-8600 cm^{-1} , проведенные совместно с лабораторией LiPhy Национального Центра Научных Исследований Франции (CNRS, Гренобль). Выполнена работа по анализу CRDS спектра самого тяжелого изотополога озона $^{18}\text{O}_3$ в диапазоне 7920-7985 cm^{-1} . Набор из 171 колебательно-вращательных уровней энергии верхнего состояния, определенных экспериментально, охватывает диапазон 92,6-97 %% от D0, т.е. является наиболее близким к порогу диссоциации молекулы из всех когда-либо проведенных экспериментов. Для обоих изотопологов получено согласие с экспериментом для центров полос и V-зависимости вращательных параметров, предсказанных на основе нашей *ab initio* поверхности потенциальной энергии, превосходящее по точности на порядок все предыдущие теоретические расчеты.

Дополнительно к планам исходной заявки проекта получены первые результаты по экспериментальному и теоретическому исследованию диффузных структур «горячих ровибронных» (rotation-vibration-electronic) триплетных полос озона в области диссоционной энергии.

Экспериментально определены преддиссоционные ширины линий в горячих ровибронных полосах низкочастотного крыла «системы Вульфа» возбужденных электронных состояний. Линии в спектре горячих вибронных полос дают информацию о «развальных» состояниях возбужденного триплетного $3A_2$ с конечным временем жизни, которые могут вступать в сильное резонансное взаимодействие с метастабильными уровнями, расположенными в континууме основного электронного состояния. Экспериментальные значения оказались на порядок меньше, чем время жизни, оцененное теоретически в предыдущих работах других авторов из эффекта подбарьерного туннелирования из потенциальной ямы электронного состояния $3A_2$ в направлении второго порога диссоциации.

Проведены расчёты факторов Франка-Кондона из первых принципов квантовой теории для синглет-триплетных переходов [$3A_2 \leftarrow X1A_1$, $3B_2 \leftarrow X1A_1$ и $3B_1 \leftarrow X1A_1$], в том числе для горячих ровибронных полос поглощения. Для расчётов применялся мультиреференсный метод ХМCQDPT2 в комбинации с базисным набором aug-cc-pVQZ. В результате впервые сформирован полный список синглет-триплетных горячих полос поглощения, покрывающих район первого порога диссоциации молекулы O_3 . Рассчитаны матричные элементы электронного дипольного момента и интенсивности ровибронных линий.

Внесены качественно новые изменения в открытую интернет-доступную Российско-Французскую информационную систему S&MPO (Spectroscopy and Molecular Properties of Ozone, <http://smpo.tsu.ru/>, <https://smpo.univ-reims.fr/>), включая изменения в структуре базы данных.

Большинство наших данных по центрам и интенсивностям спектральных линий изотопологов озона доступно через Европейский веб-портал VAMDC (Virtual Atomic and Molecular Data Center), включено в последнюю версию базы данных GEISA (Gestion et Etudedes Informations Spectroscopiques Atmospheriques), координируемую Ecole Polytechnique (Paris) – более 134000 линий – и HITRAN (HIgh-resolution

TRANsmission Molecular Absorption Database, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics) - более 245000 линий.

Валидация наших *ab initio* коррекций интенсивностей озона в интервале 9.6 микрон, проведенная в рамках новой обработки измерений спектров IASI (Infrared Atmospheric Sounding Interferometer) со спутника Metop-A с использованием нового вертикального профиля атмосферного содержания озона, изложенная в публикации [9], показала существенное улучшение моделирования яркостной температуры излучения.