

Сведения о выполненных работах в 2019 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 д-р физ.-мат. наук Тютюрев Владимир Григорьевич

1. Озон (O₃) является ключевой молекулой в атмосфере Земли и его обнаружение в атмосферах экзопланет спектральными методами может служить критерием возможного существования биосистем. Его химические и радиационные свойства влияют на экологию и формирование климата, что делает актуальным определение и эволюцию его концентрации в разных слоях атмосферы. Поэтому измерение озона в атмосфере с помощью дистанционного зондирования требуют, высокоточных спектроскопических данных.

В течение многих лет ряд лабораторных и атмосферных исследований выявил расхождения порядка 3-5 % в определении концентраций озона, когда результаты из инфра-красного (ИК) диапазона в области 10 мкм сравнивались с измерениями в ультра-фиолетовом (УФ) диапазоне. Необходимость повышения точности абсолютных значений интенсивностей линий поглощения озона, согласованных в различных спектральных диапазонах, общепризнана.

В нашей работе [1] приведены новые *ab initio* значения интенсивностей для сильных переходов озона в микроволновом (МВ) и в 10-мкм и 5-мкм диапазонах, которые являются наиболее важными для атмосферных применений в инфракрасной области спектра. Эти результаты, основанные на расчетах электронной структуры высокого уровня сложности, полностью согласуются с экспериментальными данными, основанными на измерениях эффекта Штарка, а также с новыми точными измерениями Фурье-спектров (FTS) в диапазонах 10 и 5 мкм, проведенными в университетах Реймса и Парижа, позволяют устранить существующие погрешности и разногласия в базах спектральных данных.

Сильные линии доминируют в интегральных интенсивностях полос и играют наиболее важную роль в согласованности измерений поглощения в различных спектральных интервалах. Сравнение полученных результатов показывает отличное согласие между *ab initio* и новыми эмпирическими списками линий. Отклонения находятся в пределах 1 %, что соответствует оценкам погрешностей как теоретических, так и экспериментальных результатов.

Новые *ab initio* результаты показывают, что интенсивность в спектральных базах данных (таких как HITRAN-2016, развиваемой международным консорциумом лабораторий и распространяемой Гарвардским Университетом) должна быть увеличена на $(+3 \pm 0,5)\%$ в микроволновом диапазоне, и в инфракрасных диапазонах

на $(+3 \pm 0,7)\%$ в 10 мкм и на $(+3,3 \pm 0,7)\%$ в 5 мкм. Таким образом, будет достигнута общая согласованность всех данных, включая списки, сформированные из эмпирических параметров в каталоге JPL NASA (на основе измерений эффекта Штарка) в MW, а также с новыми инфракрасными спектрами, опубликованными в нашей статье. Вместе с недавним высокоточным измерением озона в 325 нм эти новые наборы интенсивностей сильных линий должны обеспечить решающий шаг вперед к решению давней проблемы несоответствия абсолютных интенсивностей поглощения озона в УФ / ИК / MW диапазонах.

2. В работе [2] исследованы спектры высокого разрешения смеси восемнадцати изотопических модификаций озона, включающих ^{17}O , ^{16}O и ^{18}O изотопы кислорода. Впервые были идентифицированы и проанализированы две ранее неизвестные полосы ν_3 в диапазоне 10 мкм. Они принадлежат $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ изотопомерам с общей массой 52 в атомных единицах массы. Анализ, учитывающий взаимодействия между колебательными состояниями (100) и (001), позволил нам идентифицировать 769 переходов для $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ и 1290 переходов для $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$. Параметры полученной расчётной модели позволили воспроизвести наблюдаемые переходы в пределах экспериментальной точности.

3. Реакции изотопного обмена, которые могут происходить при столкновении атома кислорода с молекулой кислорода, включают в качестве промежуточного звена метастабильный озон (O_3^*) в возбужденных квантовых состояниях выше порога диссоциации. Адекватное моделирование этого процесса представляло значительные трудности для теории в течение нескольких десятилетий с момента публикации соответствующих экспериментальных измерений. Вероятность этой реакции зависит от свойств возбужденного озона O_3^* , которые в свою очередь зависят от поверхности потенциальной энергии (PES), поддерживающей динамический процесс.

В работе [3] результаты, полученные с использованием двух поверхностей потенциальной энергии, позволили понять роль рифовой структуры на пути наименьшей энергии в процессе изотопного обмена. Достигнуто хорошее согласие в вероятности реакции при энергии столкновения выше 0,034 эВ между нашим нестационарным методом и численно хорошо сошедшимся стационарным методом работы Guillon et al (J. Phys. Chem. Lett., 9, 1931 (2018) DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00661), результаты которого, в свою очередь, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, позволяющими объяснить температурную зависимость скорости реакции изотопного обмена.

Также было установлено, что распределение конечных продуктов реакции сильно анизотропно, что согласуется с экспериментальными наблюдениями и, в то же время, позволяет предположить, что приближенные статистические подходы, которые применялись во многих предыдущих исследованиях, предполагая рандомизированное распределение по конечным выходным каналам, неприменимо к случаю столкновительных резонансов метастабильного озона. Эти результаты представляют

собой шаг вперед для лучшего понимания динамики образования озона вблизи порога диссоциации.

[1] Tyuterev V.G., Barbe A., Jacquemart D., Janssen C., Mikhailenko S.N., Starikova E.N. Ab initio predictions and laboratory validation for consistent ozone intensities in the MW, 10 and 5 μ m ranges *Journal of Chemical Physics*, 150 (18), 184303 (2019). DOI: 10.1063/1.5089134

[2] Starikova E., Barbe A., Tyuterev V.G. The ν_3 bands of $^{17}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ ozone isotopomers, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 232, 87 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.05.002

[3] Yuen C.H., Lapierre D., Gatti F., Kokoouline V., Tyuterev V.G. The Role of Ozone Vibrational Resonances in the Isotope Exchange Reaction $^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$: The Time-Dependent Picture. *Journal of Physical Chemistry A*, 123 (36), 7733 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06139