

Сведения о выполненных работах в 2022 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

Поглощение ультрафиолетового излучения в атмосфере Земли во многом определяется спектральными свойствами озонового слоя. Мониторинг озона, играющего важную роль в изменении климата, и озоноразрушающих веществ регулируется Монреальским протоколом. Сложность прецизионных экспериментальных исследований и дистанционного контроля озона спектральными методами связана с нестабильностью молекулы.

В проекте проведены *ab initio* вычисления поверхностей потенциальной энергии и функций дипольного момента с применением к расчету энергий, волновых функций, внутримолекулярной динамики и интенсивностей полос поглощения для изотопических модификаций озона, обогащенных тяжелым изотопом кислорода ^{18}O . Эти расчеты использованы для самосогласованности интерпретаций и анализов экспериментальных спектров в различных диапазонах.

Высокая химическая активность молекулы озона (O_3) связана с особенностями её электронной структуры. Для её понимания необходимо знать детальную информацию о свойствах возбуждённых электронных состояний. Электронные переходы в O_3 начинаются уже в ближней инфракрасной области (полоса Вульфа $\sim 1\mu\text{m}$) непосредственно над первым порогом диссоциации молекулы.

В рамках проекта спектры полос Вульфа были впервые зарегистрированы методом спектроскопии внутрирезонаторного затухания *cw*-CRDS: (continuous wave Cavity-Ring-Down Spectrometer) с более высокой чувствительностью по коэффициенту поглощения, чем в предыдущих работах, на уровне $1 \cdot 10^{-10}$ см $^{-1}$. Исследуемый спектральный интервал содержит две «холодные полосы», соответствующие ровибронным переходам с основного электронного на возбужденные триплетные $3A_2$ состояния: $3A_2(000) \leftarrow X1A_1(000)$ и $3A_2(010) \leftarrow X1A_1(000)$ с центрами 9553 см $^{-1}$ и 10082 см $^{-1}$, а также «горячую» полосу $3A_2(010) \leftarrow X1A_1(010)$ в районе 9381 см $^{-1}$ (DOI:0.15372/AOO20221201).

Для теоретической интерпретации электронных спектров проведены *ab initio* расчёты девяти электронных состояний, сходящихся к основному каналу диссоциации O_3 . Разработаны адиабатические поверхности потенциальной энергии для взаимодействующих триплетных состояний $3A_2$ и $3B_1$, ответственных за ровибронные переходы в окрестностях основного канала диссоциации O_3 и формирующие систему полос Вульфа. Проанализирована зависимость точности расчётов центров вибронных полос от орбитального базисного набора.

Показано, что теоретические интенсивности и центры линий ровибронных переходов имеют качественное согласие с измеренными в рамках проекта спектрами

поглощения в интервале 9350-10000 см⁻¹. Предварительный анализ экспериментальных спектров показал наличие континуального поглощения как внутри полос, так и между полосами, и сильное варьирование ширины спектральных линий из-за эффектов преддиссоциации. Показано, что многие пики поглощения образованы слиянием контуров нескольких десятков спектральных линий, соответствующих метастабильным спин-вращательным уровням энергии электронных триплетов.

Проведены прецизионные расчеты радиационных коэффициентов Эйнштейна и интенсивностей линий озона вариационным методом в микроволновом, терагерцовом и дальнем инфракрасном диапазонах. При этом использовались *ab initio* функции дипольного момента в зависимости от координат ядерных смещений, найденные в нашей предыдущей работе, которые показали высокую точность в ходе первой фазы проекта РФФИ для фундаментальных и комбинационных полос.

Полученные данные могут улучшить спектральное моделирование содержания озона в атмосфере при исследованиях климата с использованием наземных и спутниковых измерений, поскольку более половины уходящего от Земли длинноволнового излучения сосредоточено в диапазоне длин волн $> 15 \text{ мкм}$.

Для исследования внутримолекулярной динамики на *ab initio* потенциальных поверхностях при энергиях выше первого порога диссоциации озона рассчитаны времена жизни метастабильных состояний тяжёлых изотопологов озона с использованием метода комплексного абсорбирующего потенциала. Найденные столкновительные резонансы, и их времена жизни проанализированы и классифицированы, в частности, по главным направлениям колебательного движения и по нодальным линиям волновых функций.

Обнаружено, что для смешанных изотопологов подавляющая часть метастабильных состояний, а также связанных состояний с небольшой энергией связи, $< 100 \text{ см}^{-1}$, делокализованы по всем трём потенциальным ямам, возникающим вследствие эффекта Яна-Теллера. Для симметричного изотополога все состояния оказались делокализованными. При однократных и двукратных замещениях тяжелыми изотопами кислорода часть сильно-возбуждённых состояний и столкновительных резонансов остается локализованными в потенциальных ямах с симметричной или несимметричной конфигурацией. Показано, что это происходит при больших энергиях связи, когда высок потенциальный барьер между ямами.