

СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГАЗАХ.
ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

УДК 539.194

М.-Р. Де Беккер-Барильи, А. Барб, Вл.Г. Тютерев

**Инфракрасный спектр $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в районе 5 мкм.
Центры и интенсивности линий и атмосферные приложения**

Группа молекулярной спектроскопии атмосферы университета г. Реймс, Франция

Поступила в редакцию 16.01.2003 г.

Проведено новое исследование поглощения различными изотопомерами молекулы озона, обогащенными ^{18}O , в районе 2000–2250 см^{-1} . В рассмотрение включены ранее отсутствовавшие экспериментальные данные для слабых полос $2\nu_1$ (221 переход) и $2\nu_3$ (414 переходов) $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. В результате были определены параметры гамильтониана для трех взаимодействующих состояний (002), (101) и (200), которые обеспечили весьма хорошую точность восстановления центров линий (среднеквадратическое отклонение $0,77 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). Кроме того, с использованием данных об относительных интенсивностях были найдены операторы момента перехода для полос $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_3$ и $2\nu_1$. Эти результаты позволяют получить полный набор колебательно-вращательных линий молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в районе 5 мкм, который включен в банк данных S&MPO. Это представляет несомненный интерес с точки зрения атмосферных приложений, поскольку полоса $\nu_1 + \nu_3$ изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, наблюдаемая в шар-зондовых или спутниковых спектрах, пересекается с сильной полосой ν_3 молекулы OCS , которая используется для получения атмосферной информации.

Введение

В рамках систематического исследования инфракрасных спектров молекулы озона, включая ее изотопные модификации, недавно нами был опубликован анализ многочисленных полос молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в интервале от 700 и 5000 см^{-1} [1], но участок в районе 5 мкм, включающий полосу $\nu_1 + \nu_3$, остался неисследованным. Ранее эта полоса анализировалась в [2], но в то время не было экспериментальных данных для взаимодействующих с нею полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ и данные об интенсивностях линий также отсутствовали.

Сложность анализа спектров озона, обогащенного ^{18}O , обусловлена в основном присутствием шести изотопомеров ($^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_3$), которое приводит к весьма сложной картине спектра. В соответствующем диапазоне энергий для каждого изотомера присутствует по четыре взаимодействующих колебательных состояния: (002), (030), (101) и (200), которые образуют 24 колебательные полосы, и число наблюдаемых линий составляет примерно 10 000 на интервале 250 см^{-1} .

Благодаря значительному опыту анализа спектров озона, который позволяет нам априори знать возможные резонансы и их последствия в перераспределении интенсивности, а также очень хорошему предсказанию центров полос [3–5] (с точностью выше 0,1 см^{-1} в данном спектральном диапазоне) и вращательных постоянных [6, 7], нам удалось проинтерпретировать все наблюдаемые переходы для шести изотопных модификаций молекулы озона.

В данной статье мы представляем результаты анализа полос $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$ изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ как для центров колебательно-вращательных линий, так и для их интенсивностей. Данный анализ важен

для атмосферных приложений, поскольку линии этого изотомера часто наблюдаются в атмосферных спектрах [8–10].

Экспериментальная установка

Описание экспериментальной установки уже приводилось в наших статьях [11, 12], кроме того, соответствующая информация может быть найдена в Интернет-системе S&MPO («Спектроскопия и молекулярные свойства озона») [13–16], доступной на двух сайтах: <http://ozone.univ-reims.fr> и <http://ozone.iao.ru>. Поэтому в настоящей статье мы приводим только некоторые замечания, относящиеся непосредственно к данному анализу.

В наших предыдущих спектрах, зарегистрированных для всех изотопомеров [1, 17–19] с целью анализа области более высоких частот, произведение давления газа на длину кюветы $p \times L = 10 \text{ торр} \times 32 \text{ м}$ было слишком велико для диапазона 2000–2150 см^{-1} , поэтому большинство линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ были насыщенными. Затем мы записали новый набор спектров с длиной пути, равной 4 м. Напомним, что впервые этот спектральный диапазон исследовался [2] с помощью ячейки, длина которой равнялась всего 30 см. Список всех спектров, использовавшихся в данной работе, приведен в табл. 1. Как уже объяснялось в [17], в результате использования различных смесей сначала определялись переходы, принадлежащие молекулам $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ или $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ с $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

Калибровка спектров осуществлялась при помощи стандартных линий молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ [20]. Центры этих линий определялись с использованием процедуры Peakfinder, являющейся частью нашей программы подгонки Multifit [21, 22], таким образом,

что точность для каждой линии составляла порядка $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Программа Multifit использовалась также для нахождения интенсивностей полностью изолированных переходов, принадлежащих только изотопномеру $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

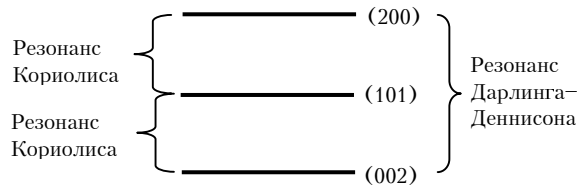
Таблица 1

Экспериментальные условия регистрации спектров

Изотопномер	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
	($L = 31,186 \text{ см}$)	($L = 416,0 \text{ см}$)	($L = 3216,0 \text{ см}$)
	Давление, торр		
$^{16}\text{O}_3$	3,76	5,40	14,55
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	3,37	3,69	7,06
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	1,68	1,85	3,53
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	1,53	1,26	1,71
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0,76	0,63	0,85
$^{18}\text{O}_3$	0,36	0,22	0,21

Анализ

Как уже отмечалось, для интерпретации линий молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ необходимо одновременно анализировать три других изотопмера: $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, поскольку спектры молекул $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ в этом диапазоне известны [16]. На основе обычной схемы полиад взаимодействующих состояний молекулы озона [23, 24] для изотопмеров симметрии C_{2v} ожидалось следующие резонансы (см. ниже схему).



Кроме этого, состояние (030) может возмущать состояние (002) посредством ангармонического резонанса и состояние (101) посредством резонанса Кориолиса. Мы включали состояние (030) в рассмотрение только в тех случаях, когда соответствующие возмущения наблюдались в спектре.

Ситуация, наблюдаемая в случае изотопмеров симметрии C_s , еще более сложна, поскольку кроме уже упомянутых резонансов между всеми колебательными состояниями могут существовать и ангармонические резонансы. Эта проблема не касается анализа молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, но она должна приниматься во внимание для корректной интерпретации переходов в молекуле $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Анализ триады {(002), (101), (200)} (или тетрады, включая состояние (030)) взаимодействующих состояний еще не полностью завершен для трех других смешанных изотопмеров, но уже позволяет нам вполне доверять результатам, полученным для $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

После интерпретации наиболее сильных линий других изотопмеров ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) мы сначала рассчитали переходы на основе начальных параметров триады {(002), (101), (200)}. Параметры гамильтониана состояния (101) и резонансные

параметры были взяты из [2]. Набор параметров был дополнен новыми экстраполированными значениями вращательных постоянных A , B и C для состояний (030), (002) и (200), а также значениями центров полос, предсказанными с помощью новой изотопически-инвариантной потенциальной функции молекулы озона [5]. Используя программу Multifit [20, 21], мы рассчитали синтетические спектры отдельно для каждого изотопмера или с учетом дополнительных вкладов. Это позволило нам четко определить полосу $2\nu_3$ и начать интерпретацию колебательно-вращательного спектра. Интерпретация полосы $2\nu_1$ оказалась более сложной, поскольку эта полоса очень слабая и почти полностью перекрыта сильными полосами $\nu_1 + \nu_3$ молекул $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$. Нам удалось провести интерпретацию с использованием итерационной процедуры поочередного расчета и идентификации. Всего для трех полос было проинтерпретировано 1456 переходов. В табл. 2 приведены число зарегистрированных спектральных переходов и диапазон изменения

Таблица 2

Число наблюдаемых переходов и диапазон изменения квантовых чисел

Параметр	(002)	(101)	(200)	Ссылка
J_{\max}	56	60	47	Данная работа [2]
$K_a \max$	17	18	12	Данная работа [2]
Число переходов	414	821	221	Данная работа [2]

их вращательных квантовых чисел в сравнении с соответствующими данными предыдущего анализа полосы $\nu_1 + \nu_3$ [2]. Для линий, зарегистрированных в данном исследовании, не наблюдается значительных возмущений за счет возможного резонанса с состоянием (030), поэтому такое состояние не включалось в анализ для молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Спектры линий описаны с помощью традиционно используемого гамильтониана [25, 26]: диагональные колебательные блоки H^{VV} в уотсоновской форме [25]:

$$\begin{aligned}
 \langle V | H | V \rangle = & E^{VV} + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] J_z^2 + \\
 & + \frac{1}{2} (B + C) \mathbf{J}^2 + \frac{1}{2} (B - C) J_{xy}^2 - \Delta_K J_z^4 - \Delta_{JK} J_z^2 \mathbf{J}^2 - \\
 & - \Delta_J (\mathbf{J}^2)^2 - \delta_K \{J_z^2, J_{xy}^2\} - 2\delta_J J_{xy}^2 \mathbf{J}^2 + H_K J_z^6 + \\
 & + H_{KJ} J_z^4 \mathbf{J}^2 - H_{JK} J_z^2 (\mathbf{J}^2)^2 + H_J (\mathbf{J}^2)^3 + h_K \{J_z^4, J_{xy}^2\} + \\
 & + h_{KJ} \{J_z^2, J_{xy}^2\} \mathbf{J}^2 + 2h_J J_{xy}^2 (\mathbf{J}^2)^2 + L_K J_z^8 \quad (1)
 \end{aligned}$$

со стандартными обозначениями [2]: $\{A, B\} \equiv AB + BA$ и $J_{xy}^2 \equiv J_x^2 - J_y^2$.

Недиагональные блоки, описывающие резонансные взаимодействия, брались в том виде, как это описано в [26] и в наших предыдущих работах по информационной системе S&MPO [13–15]. Блоки взаимодействия Кориолиса в этом случае принимали форму [26]:

$$\begin{aligned}
\langle V | H_{\text{Coriolis}} | V' \rangle = & C_{001}(J_+ - J_-) + \\
& + C_{011}(J_+ (J_z + 1/2) + (J_z + 1/2) J_-) + \\
& + C_{021}(J_+ (J_z + 1/2)^2 - (J_z + 1/2)^2 J_-) + \\
& + C_{201} \mathbf{J}^2 (J_+ - J_-) + C_{003}(J_+^3 - J_-^3) + \\
& + C_{031}(J_+ (J_z + 1/2)^3 - (J_z + 1/2)^3 J_-) + \\
& + C_{211} \mathbf{J}^2 (J_+ (J_z + 1/2) + (J_z + 1/2) J_-) + \dots \quad (2)
\end{aligned}$$

и блоки ангармонического взаимодействия представлялись как

$$\begin{aligned}
\langle V' | H_{\text{Anharm}} | V \rangle = & F_{001} + F_{020} J_z^2 + \\
& + F_{002}(J_+^2 + J_-^2) + F_{200} \mathbf{J}^2 + \dots \quad (3)
\end{aligned}$$

Здесь $J_{\pm} = J_x \pm (1/i) J_y$.

Процедура обработки центров линий проводилась без весовых функций. В результате были получены параметры, приведенные в табл. 3 вместе со стандартными отклонениям (СО). Достигнута вполне удовлетворительная точность (среднеквадратическое отклонение (СКО) $0,77 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). Статистика обработки приведена в табл. 4.

Напомним, что из-за ангармонического резонанса Дарлинг-Деннисона между состояниями (200) и (002) центры полос $2\nu_1$ и $2\nu_3$ не совпадают с диагональными колебательными матричными элементами E^{VV} , приведенными в табл. 3. В табл. 5 эти центры полос сравниваются с аналогичными данными предыдущего анализа из [2], где полосы $2\nu_1$ и $2\nu_3$ не наблюдались экспериментально, и с новыми предсказаниями [5], которые используют новую изотопически-инвариантную потенциальную функцию молекулы.

Таблица 3

Спектроскопические параметры триады состояний {(002), (101), (200)}

Параметр	(002)	СО	(101)	СО	(200)	СО
E^{VV}	1997,97645 ₅	0,00012	2049,367981 ₀	0,000086	2138,47721 ₆	0,00018
$A - (B + C)/2$	2,786897 ₄	0,000022	2,8293877 ₃	0,0000085	2,875470 ₀	0,000023
$(B + C)/2$	0,410909 ₅	0,000021	0,4122922 ₀	0,0000082	0,413866 ₈	0,000021
$(B - C)/2$	0,026816 ₅	0,000020	0,0265654 ₉	0,0000082	0,026525 ₅	0,000021
$\Delta_K \cdot 10^3$	0,175830 ₁	0,000012	0,182263 ₈	0,000036	0,188515 ₂	0,000045
$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	-0,16896 ₁	0,00072	-0,13582 ₃	0,00081	g	g
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,44584 ₅	0,00040	0,46590 ₅	0,00039	0,46278 ₇	0,00075
$\delta_K \cdot 10^5$	0,2869 ₆	0,0043	0,2592 ₇	0,0027	0,4131 ₉	0,0038
$\delta_J \cdot 10^7$	0,8674 ₉	0,0024	0,7232 ₇	0,0021	0,6707 ₄	0,0033
$H_K \cdot 10^7$	g		0,30402 ₀	0,00084	g	g
$H_{KJ} \cdot 10^8$	g		-0,1330 ₅	0,0033	g	g
$H_{JK} \cdot 10^{10}$	g		g		g	g
$H_J \cdot 10^{12}$	g		g		g	g
$h_K \cdot 10^8$	g		g		g	g
$h_{KJ} \cdot 10^{11}$	g		g		g	g
$h_J \cdot 10^{12}$	g		g		g	g

Параметры резонансного взаимодействия

Параметр	$\langle 101 H 002 \rangle$		$\langle 101 H 200 \rangle$	
	Значение	СО	Значение	СО
C_{001}	-0,2828 ₄	0,0014	0,2959 ₂	0,0011
C_{011}	-0,01303 ₃	0,00010	-0,013720 ₆	0,000069
$C_{211} \cdot 10^6$	-0,2528 ₅	0,0028		
$C_{003} \cdot 10^7$	-0,638 ₁	0,086		
F_{000}	$\langle 200 H 002 \rangle$			
	-26,8 [32]	-		

Примечание. Значение параметра g фиксировалось равным значению для основного состояния [32]. Все значения приведены в см^{-1} .

Таблица 4

Статистика обработки центров линий

Колебательное состояние	СКО, $\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\delta E = E^{\text{obs}} - E^{\text{calc}} $	Процент линий от общего количества
(002)	0,92	$\delta E < 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	48,6
		$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	25,6
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	22,9
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	2,4
		$3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < \delta E_{\text{max}}$	0,5
		$\delta E_{\text{max}} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	

Колебательное состояние	СКО, $\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$	$\delta E = E^{\text{obs}} - E^{\text{calc}} $	Процент линий от общего количества
(101)	0,67	$\delta E < 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	69,8
		$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	20,3
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	8,6
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	1,0
		$3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < \delta E_{\text{max}}$ $\delta E_{\text{max}} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	0,3
(200)	0,85	$\delta E < 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	55,7
		$0,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	27,1
		$1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	14,5
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	1,8
		$3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} \leq \delta E < \delta E_{\text{max}}$ $\delta E_{\text{max}} = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	0,9

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и предсказанных центров полос

Полоса	Предсказание [5]	Эксперимент (данная работа)	Разница, см^{-1}	Предыдущее определение [2]	[2] - [5]
$2\nu_3$	1993,024	1993,038 ₀	+0,014	1994,311*	-1,287
$\nu_1+\nu_3$	2049,375	2049,368 ₀	-0,007	2049,369	-0,006
$2\nu_1$	2143,616	2143,415 ₆	-0,200	2140,326*	+3,290

Примечание. «Темные» состояния, помеченные звездочкой, не наблюдались экспериментально в [2]. Глобальные предсказания, приведенные в [5], были получены с использованием изотопически-инвариантной потенциальной функции молекулы.

Интенсивности

Здесь нам придется столкнуться с проблемами определения количества изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в различных ячейках. Чтобы найти содержание различных изотопических модификаций молекулы озона, мы пользовались статистикой, основанной на содержании атомов О в различных смесях молекулярного кислорода O_2 . В настоящее время хорошо известно, что это предположение ведет к разногласию [27, 28 и ссылки в них], хотя максимальная ошибка не превышает 6% в случае молекул симметрии $\text{C}_{2\nu}$ [29, 30 и ссылки в них]. В этом случае понятно, что мы находим «относительные интенсивности», которые хорошо описывают наблюдаемые лабораторные спек-

тры и интерпретируем переходы в атмосферных спектрах, но требуются дополнительные исследования, чтобы определить абсолютное содержание изотомера в стратосфере и затем судить о его содержании в атмосфере.

Как уже объяснялось, из-за большого числа перекрывающихся переходов для каждого изотомера для измерений интенсивности мы использовали выборку, состоящую из 223 наилучших переходов. Эти полностью изолированные линии выбирались с помощью программы Multifit [21, 22] путем сравнения трех спектров (рис. 1): экспериментально зарегистрированного спектра, расчетного спектра для всех изотопомеров, поглощающих в рассматриваемом спектральном диапазоне, и расчетного спектра $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

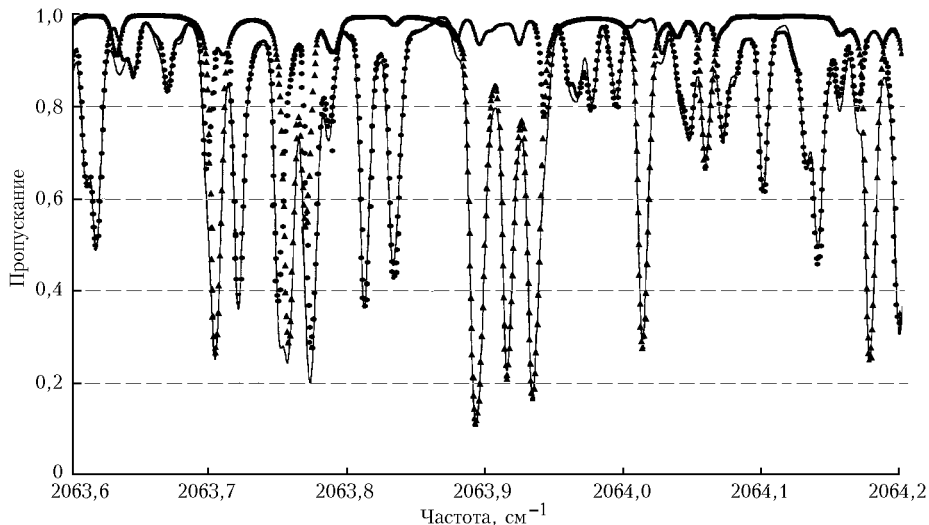


Рис. 1. Вклад различных изотопомеров в наблюдаемый спектр в районе 2064 см^{-1} : сплошная линия – эксперимент; точки – вклад изотопомеров $^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_3$; треугольники – вклад изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$

Атмосферные приложения

Экспериментальные интенсивности определялись с помощью процедуры одновременной обработки нескольких спектров. Полученные интенсивности моделировались путем подгонки параметров оператора момента перехода [31], разложенного в ряд по степеням элементарных вращательных операторов:

Для полосы типа А

$$\begin{aligned} {}^{(000)(101)} \tilde{\mu}_z = & d_1 \varphi_z + d_2 \{\varphi_z, \mathbf{J}^2\} + d_3 \{\varphi_z, J_z^2\} + \\ & + d_4 1/2 [\{\varphi_x, iJ_y\} - \{i\varphi_y, J_x\}] + \\ & + d_5 1/2 [\{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} - \{i\varphi_y, i\{J_y, J_z\}\}] + \\ & + d_6 1/2 [\{\varphi_x, iJ_y\} + \{i\varphi_y, J_x\}] + d_7 [\{\varphi_x, \{J_x, J_z\}\} + \\ & + \{i\varphi_y, i\{J_y, J_z\}\}] + d_8 \{\varphi_z, J_{xy}^2\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для полосы типа В

$$\begin{aligned} {}^{(000)(200)} \tilde{\mu}_z = & d_1 \varphi_x + d_2 \{\varphi_x, \mathbf{J}^2\} + d_3 \{\varphi_x, J_z^2\} + \\ & + d_4 \{i\varphi_y, J_z\} + d_5 \{\varphi_z, iJ_y\} + d_6 \{\varphi_z, \{J_x, J_z\}\} + \\ & + d_7 1/2 [\{\varphi_x, J_{xy}^2\} + \{i\varphi_y, i\{J_x, J_z\}\}]. \end{aligned} \quad (5)$$

В табл. 6 приводятся параметры операторов момента перехода и статистика для них.

Рис. 2 демонстрирует согласие между экспериментальным и расчетным спектрами. Линии, помеченные звездочкой, соответствуют молекуле $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$.

Всего было зарегистрировано 1456 переходов, относящихся к взаимодействующим полосам $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$ молекулы $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. Впервые зарегистрированные слабые полосы $2\nu_1$ и $2\nu_3$ позволили провести высокоточное определение параметров гамильтониана в обычной схеме полиад взаимодействующих состояний [16, 23, 24].

Используя параметры гамильтониана (см. табл. 3) и параметры операторов момента перехода (табл. 6), мы рассчитали линии всех переходов для трех полос $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$ и $2\nu_1$. Расчет проводился до вращательных чисел $J = 65$ и $K_a = 20$ с нижним пределом по интенсивности, равным $0,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$. Статическая сумма $Z(296 \text{ К})$ в расчетах равнялась 3599. Интегральные интенсивности полос составили $S(2\nu_3) = 7,61 \cdot 10^{-20}$, $S(\nu_1 + \nu_3) = 1,14 \cdot 10^{-18}$, $S(2\nu_1) = 1,99 \cdot 10^{-20}$, $\text{см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$. Список линий скоро появится на сайте S&MPO [16] в форме, пригодной для непосредственного использования в атмосферных приложениях. Следует отметить, что с практической точки зрения важно знать поглощение изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, поскольку он поглощает в районе полосы ν_3 молекулы OCS, которая обычно используется для нахождения концентрации OCS в атмосфере.

Таблица 6

Параметры момента перехода (Д) и статистика обработки интенсивностей линий				
Оператор	Параметр	Значение	Статистика*	
			Отклонение, %	Число интенсивностей
φ_x	d_1	Полоса $2\nu_3$ $(0,770_3 \pm 0,014) \cdot 10^{-2}$	$\delta I/I < 2$	119 (53,4%)
		Полоса $2\nu_1$ $(-0,1037_2 \pm 0,0042) \cdot 10^{-2}$	$2 \leq \delta I/I < 4$	80 (35,9%)
φ_x	d_1	Полоса $\nu_1 + \nu_3$ $(-0,1037_2 \pm 0,0042) \cdot 10^{-2}$	$4 \leq \delta I/I < 6$	20 (8,9%)
φ_z	d_1	$(0,38152_6 \pm 0,00054) \cdot 10^{-1}$	$6 \leq \delta I/I \leq 7,4$	4 (1,8%)
$1/2 [\{\varphi_x, iJ_y\} + \{i\varphi_y, J_x\}]$	d_6	$(0,181_4 \pm 0,055) \cdot 10^{-4}$		

Примечание. * $\delta I/I = |\text{экс.} - \text{расч.}|/\text{расч.}$ (I – интенсивность линии; δI – экспериментальная ошибка определения интенсивности); СКО = 5,9%.

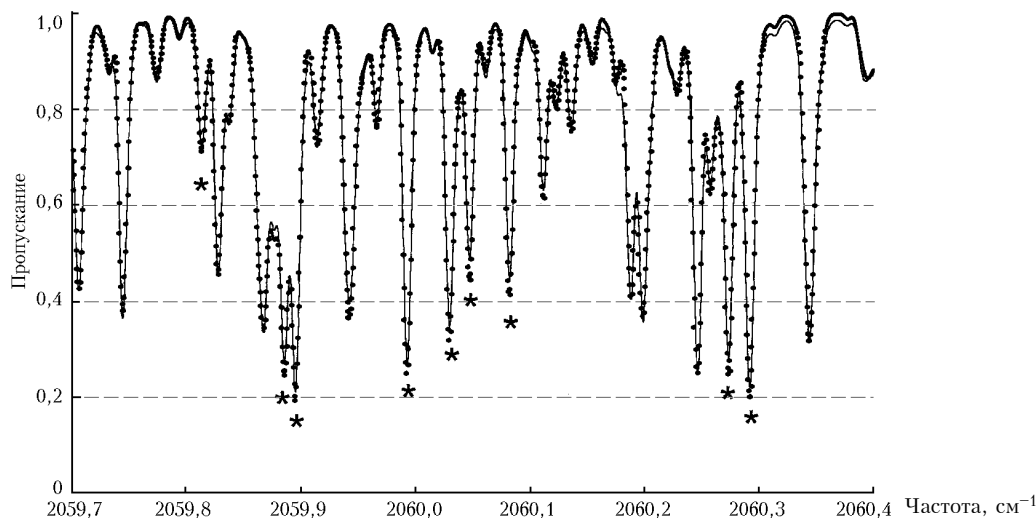


Рис. 2. Пример окончательной разницы экс. – расч. для пропускания в районе 2060 см^{-1} : сплошная линия – эксперимент; точки – расчет

1. M.-R. De Backer-Barilly, A. Barbe, Vl.G. Tyuterev, A. Chichery, M.-T. Bourgeois, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 454–464 (2002).
2. J.-M. Flaud, M.-T. Bourgeois, A. Barbe, J.-J. Plateaux, C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 464–469 (1994).
3. Vl.G. Tyuterev, S.A. Taskhun, P. Jensen, A. Barbe, T. Cours, *J. Mol. Spectrosc.* **198**, 57–76 (1999).
4. Vl.G. Tyuterev, S.A. Taskhun, D.W. Schwenke, P. Jensen, T. Cours, A. Barbe, M. Jacon, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 271–279 (2000).
5. Vl.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, D.W. Schwenke, and A. Barbe, in preparation (2003).
6. A. Barbe, A. Chichery, T. Cours, Vl.G. Tyuterev, J.J. Plateaux, *J. Mol. Structure*, in press (2002).
7. A. Chichery, Thesis, Université de Reims, France (2000).
8. D.W. Arlander, A. Barbe, M.-T. Bourgeois, A. Hamdouni, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, Ph. Demoulin, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **52**, 267–271 (1994).
9. A. Goldman, F.J. Murcray, D.G. Murcray, J.J. Kusters, C.P. Rinsland, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret and A. Barbe, *J. Geophys. Research*, **94**, 8467 (1989).
10. G. Toon, Private communication.
11. J.-J. Plateaux, A. Barbe, A. Delahaigue, *Spectrochimica Acta* **51A**, N 7, 1153–1169 (1995).
12. L. Régalia, Thesis, Université de Reims, France (1996).
13. Vl.G. Tyuterev, A. Barbe, Yu.L. Babikov, S.N. Mikhailenko, XVII-th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, **paper F28**, Nijmegen (2001).
14. Михайленко С.Н., Бабиков Ю.Л., Тютереv Вл.Г., Барб А. // Конференция МОДАС, **статья 05.1**, Иркутск, 2001.
15. A. Barbe, S.N. Mikhailenko, Vl.G. Tyuterev, Yu.L. Babikov, HITRAN Conference, Boston, June (2002).
16. <http://ozone.univ-reims.fr> and <http://ozone.iao.ru>
17. A. Chichery, A. Barbe, Vl. G. Tyuterev, S. Tashkun, *J. Mol. Spectrosc.* **205**, 347–349 (2001).
18. A. Chichery, A. Barbe, Vl. G. Tyuterev, M.-T. Bourgeois, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 1–13 (2001).
19. A. Chichery, A. Barbe, Vl.G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 14–26 (2001).
20. A.G. Maki and J.S. Wells, NIST Special Publications, (1991).
21. J.-J. Plateaux, L. Régalia, C. Boussin, A. Barbe, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **68**, 507–520 (2001).
22. C. Boussin, B. Lutz, A. Hamdouni, C. de Bergh, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **63**, 49–84 (1999).
23. J.-M. Flaud, R. Bacis, *Spectrochimica Acta* **54A**, 3–16 (1998).
24. Михайленко С.Н., Барб А., Тютереv Вл.Г. и Шишери А. ИК-спектры высокого разрешения молекулы озона // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 803–818.
25. J.K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 4189–4196 (1967).
26. V.I. Perevalov, and Vl. G. Tyuterev, *Opt. Spectrosc.* **52**, 644–650 (1982).
27. F. Robert and C. Camy-Peyret, *Annales Geophysicae*, **19**, 229–244 (2001).
28. K. Mauersberger, *Geophys. Res. Lett.* **8**, 935 (1981).
29. L.K. Christensen, N.W. Larsen, F.M. Nicolaisen, T. Pedersen, G.O. Sorensen and H. Egsgaard, *J. Mol. Spectrosc.* **175**, 220–233 (1996).
30. R.W. Larsen, N.W. Larsen, F.M. Nicolaisen, G.O. Sorensen, J.A. Beukes, Private communication.
31. O.N. Sulakshina, Yu.G. Borkov, Vl.G. Tyuterev, A. Barbe, *J. Chem. Phys.* **113**, 10572–10582 (2000).
32. J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A.N'Com, V. Malathy Devi, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 217–223 (1989).

M.-R. De Backer-Barilly, A. Barbe, Vl. G. Tyuterev. **Infrared spectrum of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ in the 5 μm range. Positions, intensities and atmospheric applications.**

The absorption of various ^{18}O enriched isotopomers of ozone has been reinvestigated in the 2000–2250 cm^{-1} spectral range. This work allowed first observation $2\nu_1$ (221 transitions) and $2\nu_3$ (414 transitions) weak bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. The determination of the Hamiltonian parameters for the three (002), (101), (200) interacting states and a very satisfactorily r.m.s. ($0.77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) for line positions is reported. In addition, relative intensities, measured for the three bands lead to transition moment operators. Both results allowed us to obtain a complete list of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ lines, which are included in S&MPO bank. This is of direct interest for atmospheric applications, as the $\nu_1 + \nu_3$ band of the $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ isotopomer, clearly observed in balloon or satellites spectra, interferes with the strong ν_3 band of OCS, used for atmospheric retrieval.