

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

# Исследования инфракрасных спектров поглощения молекулы озона с 2000 по 2015 г.

С.Н. Михайленко\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 12.03.2015 г.

Представлен обзор работ по исследованию колебательно-вращательных спектров поглощения высокого разрешения молекулы озона и ее изотопических модификаций, выполненных после 2000 г. Дана характеристика современного состояния списков параметров спектральных линий молекулы озона в спектроскопических банках данных HITRAN, GEISA и S&MPO. Анализируется точность параметров спектральных линий (центров, интенсивностей и полуширин), полученных к настоящему времени.

*Ключевые слова:* молекула озона, спектры поглощения высокого разрешения, параметры спектральных линий, ИК-диапазон, HITRAN, S&MPO; ozone molecule, high resolution absorption spectra, spectral line parameters, IR spectral region, HITRAN, S&MPO.

### Введение

Озон был открыт в 1785 г. голландским физиком М. Ван Марумом в электрическом разряде в воздухе. В 1840 г. К.Ф. Шонбен получил озон в лабораторных условиях. Первоначально исследования спектров молекулы ограничивались видимой и ультрафиолетовой (УФ) областями спектра. К началу XX в. были обнаружены основные полосы поглощения в этих спектральных областях, наиболее сильная из них — с длиной волны около 2900 Å.

Поглощение озоном основной доли жесткого УФ-излучения Солнца служит природным щитом для всего живого на Земле. Указанные полосы образованы переходами между различными электронными состояниями молекулы. Систематическое изучение атмосферного озона начинается с конца 20-х гг. XX в. [1–3].

Являясь одной из малых газовых составляющих земной атмосферы, озон во многом определяет ее оптические, радиационные и химические свойства и протекающие в атмосфере процессы. Информация о параметрах спектральных линий (ПСЛ) озона важна как для расчета атмосферного пропускания и радиационного баланса, так и для процессов динамики самой молекулы. Структура энергетического спектра вблизи порога диссоциации и вероятности переходов между уровнями энергии существенно влияют на характер процессов образования и распада молекулы [4]. В спектроскопические банки данных, ориентированные на атмосферные приложения, HITRAN [5] и GEISA [6] молекула озона включена под № 3, вслед за молекулами воды (№ 1) и углекислого газа (№ 2). Практически ни

одна программа спутникового зондирования Земли из космоса не обходится в настоящее время без исследования озоновой составляющей атмосферы (например, IASI [7], ACE [8]).

Исследование спектра поглощения озона в микроволновой (МВ) и инфракрасной (ИК) областях спектра началось лишь во второй половине XX в. [9–11]. Поглощение в этих областях формируется вращательными и колебательно-вращательными (КВ) переходами между уровнями основного электронного состояния. Поскольку порог диссоциации молекулы озона лежит достаточно низко ( $\sim 8500 \text{ см}^{-1}$  [4]), то, в принципе, КВ-структура уровней энергии основного электронного состояния может быть исследована методами МВ- и ИК-спектроскопии высокого разрешения. Однако из-за особенностей функции дипольного момента молекулы [12, 13] КВ-полосы для многих колебательных состояний являются крайне слабыми, и для их регистрации необходимо использовать высокочувствительные методы лазерной спектроскопии.

В 1990 г. полученные к тому времени данные о поглощении озона в МВ-, дальней и средней ИК-областях были суммированы Flaud et al. в виде атласа [14]. Результаты исследования ИК-спектров между 3500 и 5800  $\text{см}^{-1}$ , зарегистрированных методом Фурье-спектроскопии, изложены в обзоре [15]. Рис. 1 демонстрирует прогресс в исследовании ИК-спектров озона за последние 15 лет на примере сравнения содержания базы данных HITRAN по ПСЛ молекулы  $^{16}\text{O}_3$  для версий банка 2000 и 2012 гг. Видно, что в области от 600 до 4000  $\text{см}^{-1}$  в новой версии появилось большое количество дополнительных полос, отсутствующих в старой версии базы. Спектральный диапазон расширен от 4060 до 7000  $\text{см}^{-1}$ .

\* Семен Николаевич Михайленко (semen@iao.ru).

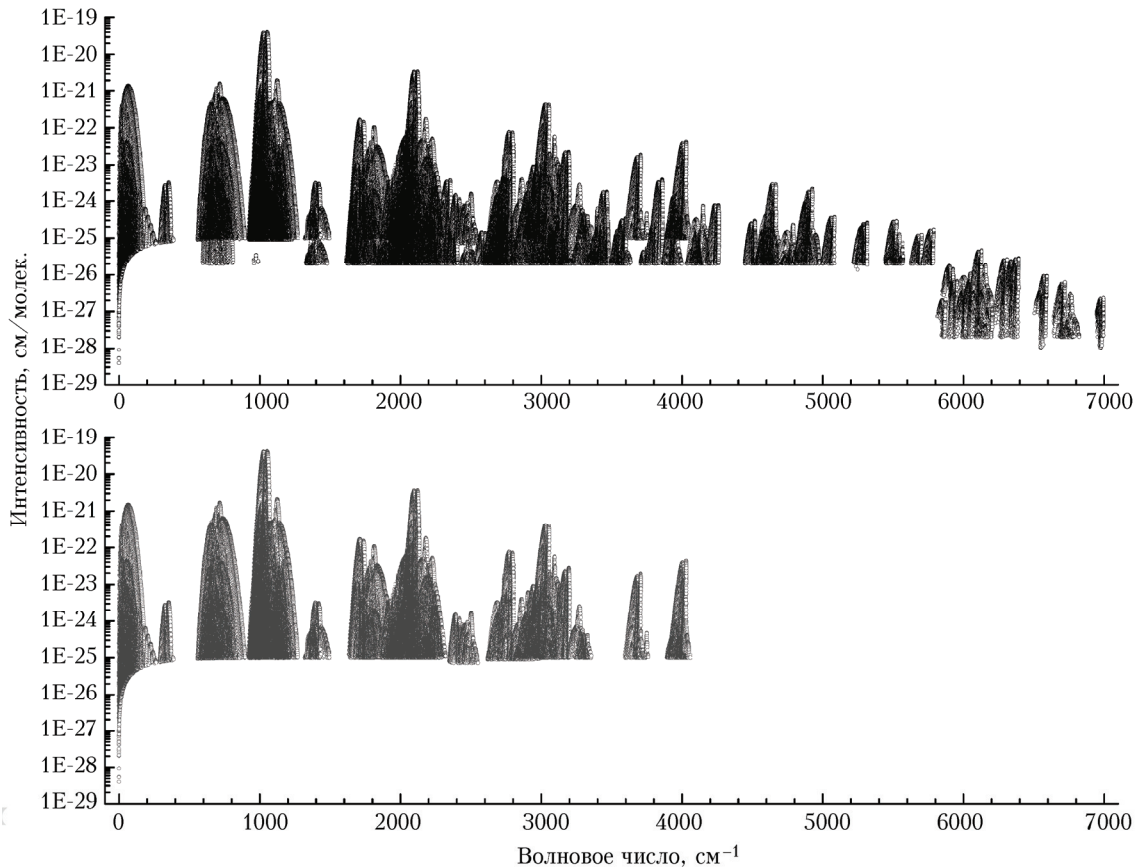


Рис. 1. Графическое изображение содержимого базы данных HITRAN по параметрам спектральных линий молекулы  $^{16}\text{O}_3$  в версиях 2000 (нижняя панель, [16]) и 2012 гг. (верхняя панель, [5])

Более детальная информация о числе переходов и спектральных диапазонах для всех изотопических модификаций молекулы озона, включенных в базу HITRAN, для двух версий банка представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Число КВ-переходов (NL) и спектральные диапазоны для изотопических модификаций молекулы озона в двух версиях базы данных HITRAN**

Изотопическая модификация	Версия 2000 г. [16]		Версия 2012 г. [5]	
	NL	Диапазон, $\text{см}^{-1}$	NL	Диапазон, $\text{см}^{-1}$
$^{16}\text{O}_3$	161281	0,0–4060,8	261886	0,0–6996,7
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	19147	0,9–1177,5	44302	0,9–2767,9
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	7514	1,2–1145,7	18887	1,2–2739,3
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	58254	0,3–820,4	65106	0,3–2121,5
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	28938	0,2–822,8	31935	0,2–2100,8
<i>Всего</i>	275134	0,0–4060,8	421116	0,0–6996,7

Общее число КВ-переходов  $^{16}\text{O}_3$  возросло почти на 150000. Изменение данных по редким изотопическим модификациям в двух версиях базы заключается в добавлении ПСЛ по пяти полосам выше  $1850 \text{ см}^{-1}$  для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  и по трем полосам выше  $900 \text{ см}^{-1}$  для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ .

В настоящей статье дан обзор результатов оригинальных работ по исследованию ИК-спектров

высокого разрешения молекулы озона с 2000 по 2015 г. Отметим, что в русскоязычной литературе после работы [15] подобные обзоры отсутствуют. В то же время в англоязычной литературе за этот период были опубликованы две статьи [17, 18], затрагивающие данные вопросы.

В данном обзоре мы не будем касаться теоретических аспектов анализа КВ-спектров. Во всех упомянутых ниже работах анализ спектров проводится в рамках метода эффективных вращательных операторов с учетом ангармонических и кориолисовых резонансов. В этом подходе для описания вращательной структуры групп колебательных состояний (КВ-уровней энергий или частот КВ-переходов) строится оператор эффективного колебательно-вращательного гамильтониана (ЭКВГ). ЭКВГ представляет собой операторную матрицу [19, 20]. Размерность матрицы равна числу входящих в группу колебательных состояний. Диагональными элементами матрицы являются вращательные операторы Уотсона (Watson) [21], относящиеся к отдельным колебательным состояниям. Недиагональные элементы – операторы резонансных ангармонических [22] и кориолисовых [23] взаимодействий. Все операторы [21–23] являются полиномами элементарных вращательных операторов углового момента ( $\mathbf{J}^2$ ) и его проекций ( $\mathbf{J}_x^2, \mathbf{J}_y^2, \mathbf{J}_z^2$ ). Данная методика многократно освещена в обзорных и оригинальных работах по анализу спектров (например, в [14, 15]).

Мы используем традиционную для современной литературы по спектроскопии высокого разрешения терминологию, связанную с идентификацией КВ-состояний молекулы и номенклатурой КВ-полос. Колебательное состояние молекулы описывается набором трех колебательных чисел ( $V_1V_2V_3$ ). Каждое из чисел  $V_{i=1,2,3}$  характеризует степень возбуждения  $i$ -й моды нормальных колебаний молекулы. Вращательное состояние молекулы определяется набором трех вращательных чисел ( $J, K_a, K_c$ ), первое из которых ( $J$ ) соответствует значению полного углового момента, а два других ( $K_a$  и  $K_c$ ) — проекциям углового момента на оси молекулярно-фиксированной системы координат, связанной с равновесной конфигурацией молекулы.

Полосами типа А называют КВ-полосы, соответствующие нечетному значению изменения колебательного числа  $V_3$ , например полосы  $\nu_3$ ,  $3\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_2 + \nu_3$  и т.д., а полосами типа В — КВ-полосы, соответствующие четному значению изменения колебательного числа  $V_3$ , например полосы  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_3$ ,  $\nu_2 + 4\nu_3$  и т.д. Холодные полосы — это полосы, образованные переходами с основного колебательного состояния (000). Все перечисленные выше полосы являются холодными. Горячими полосами называют полосы, связанные с переходами с возбужденных колебательных состояний (010), (020), (001), (100) и т.д., например, полоса  $\nu_1 - \nu_2$  соответствует переходу с состояния (010) на состояние (100), а  $2\nu_3 - \nu_3$  — переходу с состояния (001) на состояние (002).

### Основная изотопическая модификация $^{16}\text{O}_3$

Как видно из рис. 1, интенсивность полос поглощения молекулы  $^{16}\text{O}_3$  весьма быстро падает с возрастанием волнового числа. В области ниже  $5800\text{ см}^{-1}$  интенсивности многих КВ-линий имеют значения от  $2 \cdot 10^{-26}$  см/молек. и выше, поэтому спектры поглощения в этой области традиционно исследуются с помощью метода Фурье-спектроскопии. Технология регистрации таких спектров и получение из них параметров спектральных линий применительно к молекуле озона достаточно полно изложены в работах Barbe et al. [24–26]. Выше  $5800\text{ см}^{-1}$  интенсивности линий не превышают  $5 \cdot 10^{-26}$  см/молек., и для регистрации спектров применяются высокочувствительные методы лазерной спектроскопии. Основной объем информации о поглощении озона между  $5800$  и  $8000\text{ см}^{-1}$  получен с помощью спектроскопии кольцевого затухания (CW-CRDS). В спектрометрах такого типа в качестве источников излучения обычно используют диодные перестраиваемые лазеры.

#### Основное колебательное состояние

В работе [27] экспериментальными группами из Киля (Германия) и Лиля (Франция) измерены частоты 266 переходов между вращательными

уровнями с большими квантовыми числами  $J \leq 67$  и  $K_a \leq 12$ . Регистрировались частоты переходов, лежащие в диапазонах 8–26,5 и 180–650 ГГц. Анализ полученных данных и результатов ранее опубликованных МВ-измерений позволил авторам [27] восстановить набор спектроскопических параметров основного колебательного состояния молекулы  $^{16}\text{O}_3$ . Эти параметры описывают более 1400 частот переходов в диапазоне от 8 до 4,41 ТГц с экспериментальной точностью от нескольких кГц до десятков МГц. По всей видимости, на сегодня это наиболее достоверный набор спектроскопических параметров, который может использоваться для расчета высоковозбужденных вращательных уровней энергии.

#### Диапазон $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$

Район наиболее сильной фундаментальной полосы  $\nu_3$  (10 мкм) очень важен для определения полных концентраций и высотных профилей многих атмосферных газов, включая изотопические модификации озона [28, 29]. Использование спектроскопической информации для анализа данных наземных и спутниковых приборов, которые непрерывно совершенствуются, накладывает все более жесткие требования на ее точность. В связи с этим за последние годы несколькими экспериментальными группами были предприняты попытки получения абсолютных интенсивностей наиболее сильных полос ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) этого диапазона с точностью не менее 1–2% [30–33]. Каждая из групп утверждает, что достигла указанной выше точности, мотивируя это как тщательным анализом всех возможных источников ошибок [33], так и результатами теоретического моделирования полученных экспериментальных данных [31].

Так, например, набор 290 интенсивностей двух полос, представленных De Backer-Barilly и Barbe [31], воспроизводится со среднеквадратическим отклонением 1,7%. При этом более 80% интенсивностей восстанавливаются с ошибкой не более 2%. Аналогичные результаты получены Smith et al. [30], Claveau et al. [32] и Wagner et al. [33]. Однако, как показано в их совместной работе [34], разногласия в данных между разными группами превышают 4%. В результате авторы [34] приходят к заключению, что точности абсолютных интенсивностей даже наиболее сильных и достаточно изолированных линий полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  не превышают 3–4%.

Добавим, что две наиболее поздние работы [26, 35] не привели к изменению ситуации в этом вопросе. Заметим также, что в последнюю версию базы HITRAN [5] включены ПСЛ полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $^{16}\text{O}_3$ , рекомендованные для эксперимента MIPAS [36] и базирующиеся на результатах работ [31–33].

#### Диапазон $1800\text{--}2300\text{ см}^{-1}$

Так же как и диапазон фундаментальных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , район около 5 мкм является очень важным для атмосферных приложений [36]. Наиболее

сильной в этом диапазоне является комбинационная полоса  $\nu_1 + \nu_3$ . Как отмечалось в предыдущих исследованиях [37], для полного теоретического анализа этой полосы необходимо учитывать сильные ангармонические резонансы состояния (101) как минимум с тремя близкими по энергии состояниями (002), (200) и (030). Полосы, связанные с первыми двумя состояниями, соответственно в 12 ( $2\nu_3$ ) и 40 ( $2\nu_1$ ) раз слабее полосы  $\nu_1 + \nu_3$ . Полоса  $3\nu_2$  вообще является крайне слабой и полностью перекрывается сильными линиями полосы  $\nu_1 + \nu_3$ . Однако вследствие очень сильных резонансов интенсивности отдельных линий полос  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$  и  $3\nu_2$  могут превышать  $10^{-22}$  см/молек. при типичных значениях интенсивностей  $\sim 10^{-24}$  см/молек. для большинства линий этих полос. Как правило, такие сильные линии соответствуют КВ-переходам с большими значениями  $\Delta K_a = 5$  и 7. Информация об этих переходах в банках спектроскопической информации [5, 6] отсутствует. Примеры наблюдения таких «неопознанных» линий в атмосферных спектрах высокого разрешения приводятся Goldman et al. в [38].

В 2013 г. Varbe и Тютюрев [39] представили результаты расширенного анализа состояний {(002), (101), (030), (200)}. Эти результаты доступны в настоящее время в базе S&MPO [40]. Более 6400 КВ-частот переходов четырех полос обработаны в рамках эффективного колебательно-вращательного гамильтониана со среднеквадратической невязкой  $0,0006$  см $^{-1}$  при максимальных значениях вращательных чисел  $J = 75$  и  $K_a = 23$ . Параметры эффективных моментов дипольных переходов (ЭМДП) трех полос получены из обработки более 2550 интенсивностей КВ-линий. Заметим, что списки частот переходов, сгенерированные на основе результатов [39] для базы [40], содержат в том числе и «экзотические» переходы, необходимые для объяснения атмосферных спектров [38].

### Диапазон 2600–3400 см $^{-1}$

Наиболее сильные полосы этого диапазона первоначально исследовались Snider и Shaw [41], Varbe et al. [42] (полоса  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  около 3,6 мкм) и Samy-Peyret et al. [43] (полосы  $3\nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_3$  и  $2\nu_1 + \nu_3$  около 3,3 мкм). В этих работах проводился анализ спектров среднего разрешения ( $\sim 0,03$  см $^{-1}$ ). Были получены спектроскопические параметры верхних колебательных состояний и даны хорошие оценки параметров моментов переходов  $\phi_Z$  четырех полос, что позволило авторам [42, 43] сформировать списки КВ-переходов для вращательных чисел  $J \leq 32$  и  $K_a \leq 8$ . Несколько позднее Smith et al. [44] расширили диапазон исследованных вращательных чисел ( $J \leq 40$  и  $K_a \leq 12$ ) и добавили к списку полос  $2\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$ .

В начале 90-х гг. в группе А. Varbe (Реймс, Франция) был достигнут существенный прогресс в регистрации высококачественных спектров поглощения высокого разрешения молекулы озона методом Фурье-спектроскопии [24]. Получение

озона стабильной концентрации в течение нескольких часов позволило регистрировать спектры, дающие возможность определения интенсивностей спектральных линий с погрешностью не хуже нескольких процентов.

В работах [45, 46] исследовались спектры поглощения высокого разрешения ( $0,005$  см $^{-1}$ ), зарегистрированные в Университете г. Реймса при давлениях озона до 40 торр и поглощающем пути более 36 м в диапазоне от 2600 до 3400 см $^{-1}$ . Помимо шести вышеперечисленных полос в этот диапазон попадают две слабые холодные полосы  $3\nu_1$  и  $\nu_1 + 3\nu_2$ . Исползованные спектры позволили определить более 4500 КВ-уровней энергии девяти верхних колебательных состояний {(012), (111), (040), (210), (003), (102), (201), (130), (300)} до максимальных вращательных чисел  $J = 65$  и  $K_a \leq 20$ . Точность описания уровней энергии составила  $0,0007$  см $^{-1}$ . Данный результат стал возможен благодаря учету кориолисовых возмущений высокого порядка между парами колебательных состояний (111)  $\leftrightarrow$  (040) и (201)  $\leftrightarrow$  (130). Точность описания интенсивностей линий составила 4–5% для полос  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ,  $2\nu_1 + \nu_2$  и  $\nu_2 + 2\nu_3$  и 6–8% для полос  $3\nu_3$ ,  $\nu_1 + 2\nu_3$ ,  $2\nu_1 + \nu_3$  и  $3\nu_1$ . Полученные в [46] параметры эффективного гамильтониана использовали для расчета 20 горячих полос, образованных переходами с возбужденных состояний (010), (020), (001) и (100), в диапазоне 1600–2560 см $^{-1}$ . В работе [47] диапазон 2600–2900 см $^{-1}$  был дополнен данными о КВ-переходах 11 горячих полос на состояния (022), (121), (013), (112), (211) и (131).

### Диапазон 3400–3600 см $^{-1}$

Одним из результатов исследования слабых полос поглощения в диапазоне второй триады взаимодействующих состояний (022)/(121)/(220) явилась идентификация полосы  $2\nu_1 + 2\nu_2$  около 3570 см $^{-1}$  Varbe et al. [48]. В [49] были проанализированы лишь полосы  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  и  $2\nu_2 + 2\nu_3$  между 3300 и 3480 см $^{-1}$  (рис. 2, цв. вклейка).

Точность описания центров около 1900 КВ-линий в [48] составила  $0,001$  см $^{-1}$  для вращательных чисел  $J \leq 56$  и  $K_a \leq 17$ . Около 980 интенсивностей линий трех полос воспроизводятся с ошибкой менее 8%. Нужно отметить, что в [48] существенно улучшено описание интенсивностей линий полосы  $2\nu_2 + 2\nu_3$  по сравнению с [49].

Другим результатом работы [48] является определение параметров ЭМДП горячих полос  $\nu_2 + 4\nu_3 - \nu_3$  ( $\phi_Z = 3,426 \cdot 10^{-3}$  Д) и  $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3 - \nu_1$  ( $\phi_Z = 2,802 \cdot 10^{-3}$  Д). Различие с ранее используемыми для расчета этих полос параметрами [50] составило  $-20\%$  и  $+27\%$  соответственно. Необходимо отметить, что одной из причин сложностей идентификации полосы  $2\nu_1 + 2\nu_2$  (интегральная интенсивность  $S_V = 2,63 \cdot 10^{-23}$  см/молек.) являлся некорректный расчет полос  $\nu_2 + 4\nu_3 - \nu_3$  ( $S_V = 1,25 \cdot 10^{-22}$  см/молек.) и  $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3 - \nu_1$  ( $S_V = 4,04 \cdot 10^{-23}$  см/молек.).

### Диапазон 4100–4200 см<sup>-1</sup>

В основном поглощение озона в данном диапазоне формируется полосами  $2\nu_1 + 2\nu_3$  и  $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$  и низкочастотной частью  $P$ -ветви полосы  $3\nu_1 + \nu_3$ . De Backer-Barilly et al. [51] представили результаты исследования слабой полосы  $3\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_3$  около 4130 см<sup>-1</sup>. Более 270 положений линий с вращательными числами  $J \leq 31$  и  $K_a \leq 11$  обработаны в приближении изолированного колебательного состояния (302) со среднеквадратическим отклонением  $2,3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup>. Ввиду того что исследуемая полоса перекрывается полосами  $2\nu_1 + 2\nu_3$  и  $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ , авторам [51] удалось найти всего 17 достаточно изолированных линий, интенсивности которых были использованы для определения параметра  $\phi_Z$ .

Среди результатов работы [51] интересно отметить следующий момент. Как известно из теории молекулярных спектров, в рамках гармонического приближения параметры ЭМДП ( $\phi_i$ ) горячей полосы ( $V_1V_2V_3 + 1$ )–(001) с хорошей точностью могут быть оценены из соответствующих параметров холодной полосы ( $V_1V_2V_3$ )–(000). Этот вывод подтверждается многочисленными расчетами интенсивностей линий горячих полос озона. Таким образом, для полосы (302)–(001) параметры ЭМДП связаны с параметрами полосы (301)–(000) соотношениями  ${}^{(302)-(001)}\phi_i = {}^{(301)-(000)}\phi_i\sqrt{2}$ . Полученный в [51] параметр  ${}^{(302)-(001)}\phi_Z = 2,406 \cdot 10^{-3}$  Д почти в шесть раз превышает значение  ${}^{(301)-(000)}\phi_Z = 4,039 \cdot 10^{-4}$  Д [52]. Выявленная несогласованность значения параметра ЭМДП горячей полосы, полученного в результате обработки наблюдаемых интенсивностей, со значением, рассчитанным на основе параметра холодной полосы, объясняется неучетом всех резонансных взаимодействий для состояний (302) (модель изолированного состояния [51]) и (301) (модель двух взаимодействующих состояний (301)/(230) [52]).

### Диапазон 4200–4500 см<sup>-1</sup>

Полосы  $2\nu_2 + 3\nu_3$  и  $\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$  были исследованы в работах [53, 54], однако опубликованные в них параметры не позволяют описать спектр поглощения в указанном диапазоне, а параметры спектральных линий этих полос не включены в банки спектроскопической информации [5, 6].

В [55] представлены результаты моделирования полос  $2\nu_2 + 3\nu_3$  и  $\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$ . Более 1100 частот переходов двух полос с максимальными значениями вращательных чисел  $J = 50$  и  $K_a = 15$  обработаны со среднеквадратической невязкой  $rms = 0,0028$  см<sup>-1</sup>. Для описания частот переходов использовалась модель КВ-гамильтониана трех взаимодействующих состояний {(023), (122), (400)}. Учитывались кориолисовы взаимодействия состояний (023) ↔ (122) и (023) ↔ (400), а также ангармонический резонанс (122) ↔ (400). Фактически состояние (400) выступало в качестве «темного», так как для него был определен лишь один уровень энергии  $17_4 1_4$ , находящийся в очень сильном взаимодействии

(коэффициент смешивания более 43%) с уровнем  $17_5 1_2$  состояния (023). Были использованы 350 интенсивностей линий с  $J_{\max} = 40$  для определения параметров ЭМДП. Полученные спектроскопические параметры позволили сгенерировать списки КВ-переходов холодных  $2\nu_2 + 3\nu_3$  и  $\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$  и горячих  $2\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$  и  $\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3 - \nu_2$  полос в диапазонах 4265–4455 и 3560–3755 см<sup>-1</sup> соответственно. Результаты расчетов помещены в банк спектроскопической информации S&MPO [40]. Пример сравнения зарегистрированного спектра поглощения с расчетным около 4330 см<sup>-1</sup> ( $P$ -ветвь полосы  $2\nu_2 + 3\nu_3$ ) показан на рис. 3 (цв. вклейка).

### Диапазон 5400–5600 см<sup>-1</sup>

Первоначально полосы  $\nu_2 + 5\nu_3$  и  $\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$  исследовались Barbe et al. [56] на основе анализа спектров поглощения, зарегистрированных при давлении озона  $P = 28$  торр и длине поглощающего пути  $L = 32$  м. Для описания положений линий использовалась модель эффективного гамильтониана с включением четырех колебательных состояний: (015), (114), (321) и (080). В результате 285 уровней энергии состояний (015) и (114) ( $J \leq 40$  и  $K_a \leq 12$ ) удалось описать с точностью  $0,0025$  см<sup>-1</sup>.

Более тщательный анализ, выполненный Barbe et al. [48], позволил определить энергии гораздо большего числа КВ-уровней состояний (114) (82 уровня в [48] вместо 38 уровней в [56]) и (015) (277 вместо 247) и впервые провести идентификацию полосы  $3\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ . Теоретическое моделирование экспериментальных уровней энергии дало возможность описать положения ряда слабых линий поглощения, оставшихся не идентифицированными в [56]. Расширен диапазон вращательных квантовых чисел, для которых сгенерированы списки частот и интенсивностей КВ-переходов.

### Диапазон 5800–8000 см<sup>-1</sup>

Как отмечалось выше, и как видно из рис. 1, интенсивности полос поглощения молекулы <sup>16</sup>O<sub>3</sub> резко падают в области частот выше 5800 см<sup>-1</sup>. Самыми высокочастотными полосами, исследованными методами Фурье-спектроскопии, являются  $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$  (около 5700 см<sup>-1</sup>) [57] и  $\nu_1 + 5\nu_3$  (около 5780 см<sup>-1</sup>) [58]. В коротковолновой области ИК-диапазона поглощение озона исследуется методами лазерной спектроскопии.

Первая попытка такого рода была предпринята Wenz, Demtröder, Flaud [59] для регистрации спектра поглощения озона выше 6400 см<sup>-1</sup> с использованием диодного лазера. Им удалось зарегистрировать более 3500 линий с интенсивностями выше  $1 \cdot 10^{-28}$  см/молек. в интервале между 6433 и 6669 см<sup>-1</sup>. Лишь около 12% всех линий были идентифицированы как линии полос  $7\nu_3$  и  $2\nu_1 + 5\nu_3$  [59].

Начиная с 2005 г. французскими группами ученых из Реймса (Barbe, Тютереv и др.) и Гренобля (Campanque, Kassi et al.) начато систематическое исследование спектров поглощения молекулы озона

( $^{16}\text{O}_3$ ) и ее изотопических модификаций с помощью высокочувствительного лазерного спектрометра в области частот выше  $5850\text{ см}^{-1}$ . Спектрометр на основе метода кольцевого затухания излучения в резонаторе (CW-CRDS) построен в Университете г. Гренобля [60], характеризуется очень высокой чувствительностью по коэффициенту поглощения ( $\alpha_{\text{min}} = 3 \cdot 10^{-10}\text{ см}^{-1}$ ) и используется для регистрации слабых спектров поглощения атмосферных газов. Спектрометр, оснащенный линейкой из 40 перестраиваемых диодных лазеров, позволяет регистрировать спектры от  $5850$  до  $7930\text{ см}^{-1}$ . Уже первые результаты (на примере изучения полос  $2\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3$ ,  $2\nu_1 + 4\nu_2 + 2\nu_3$  и  $5\nu_1 + 2\nu_2$  в области  $6625\text{--}6830\text{ см}^{-1}$  [61]) показали высокую эффективность применения данной техники к исследованию спектров поглощения озона.

К настоящему времени изучено более 30 полос молекулы  $^{16}\text{O}_3$ . Получена обширная информация о параметрах спектральных линий, и определены наборы спектроскопических параметров для большого количества колебательных состояний. Результаты этих исследований излагались в обзорных статьях [18, 62] и включены в банки спектроскопической информации HITRAN [5] и S&MPO [40]. Отметим, что практически все исследованные в этой области полосы озона относятся к полосам типа А.

Пример соотношения интенсивностей полос, исследованных методом Фурье-спектроскопии (диапазон  $5630\text{--}5790\text{ см}^{-1}$ ), и тех, которые регистрируются с помощью лазерного спектрометра [60] (диапазон  $5800\text{--}5950\text{ см}^{-1}$ ), показан на рис. 4 (цв. вклейка).

Как отмечалось в [57, 58], для регистрации полос  $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$  и  $\nu_1 + 5\nu_3$  использовался спектр, зарегистрированный при  $P = 29$  торр и  $L = 32$  м. При этом для наиболее сильных линий ( $\sim 1 \cdot 10^{-25}\text{ см}^2/\text{молек.}$ ) поглощение в центре линии не превышает 2–3%. Как видно из рис. 4, для получения такого же поглощения для полосы  $\nu_1 + 3\nu_2 + 3\nu_3$  (около  $5915\text{ см}^{-1}$ ) [62] в методе Фурье-спектроскопии требуется, чтобы оптическая толщина  $P \times L$  была на порядок больше, что представляется маловероятным.

Необходимо сделать несколько пояснений к результатам исследований, проведенных методом CW-CRDS.

1. Крайне слабый спектр поглощения озона в области выше  $5800\text{ см}^{-1}$  зачастую перекрывается поглощением паров воды (особенно между  $6700$  и  $7450\text{ см}^{-1}$ ) и углекислого газа (наиболее сильные полосы около  $6230$ ,  $6350$  и  $6970\text{ см}^{-1}$ ), всегда присутствующих в качестве примесей в исследуемых образцах газа. Это в сильной степени затрудняет идентификацию спектра озона.

2. В области ниже  $5800\text{ см}^{-1}$  используемые теоретические модели (ЭКВГ и ЭМДП) описывают имеющиеся наблюдаемые данные с точностью ( $0,001\text{--}0,003\text{ см}^{-1}$  для центров и 5–15% для интенсивностей линий), близкой к экспериментальной [46, 48–50, 55, 56]. В области частот выше  $5800\text{ см}^{-1}$  точность описания данных ( $0,005\text{--}0,020\text{ см}^{-1}$  для

центров и 15–30% для интенсивностей линий), как правило, на порядок хуже их экспериментальной точности [61, 62].

3. Расчетные списки КВ-переходов ниже  $5800\text{ см}^{-1}$ , представленные в базах [5, 40], являются достаточно полными по сравнению с экспериментальными спектрами поглощения. В эти списки включены экстраполированные и интерполированные по вращательным числам  $J$  и  $K_a$  переходы. Списки КВ-переходов выше  $5800\text{ см}^{-1}$ , представленные в тех же базах [5, 40], соответствуют только экспериментально определенным уровням энергии, исключая какое-либо экстраполирование или интерполирование, и являются существенно неполными. В ряде случаев это может приводить к значительному расхождению между наблюдаемым и вычисленным спектрами.

## Редкие изотопические модификации $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$

Молекулы  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  находятся в естественном озоне в количестве примерно 0,4 и 0,2% соответственно. По этой причине они являются интересными с точки зрения атмосферных приложений. Параметры линий этих молекул включены в банки спектроскопической информации HITRAN [5] и GEISA [6]. До 2000 г. исследование спектров поглощения  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  ограничивается вращательным спектром в микроволновой области [63, 64], фундаментальными полосами около 14,5 и 10 мкм [65–67] и полосой  $\nu_1 + \nu_3$  в области 5 мкм [68–70].

Параметры спектральных линий двух вращательных полос и полосы  $\nu_2$  в HITRAN и GEISA для обеих изотопических модификаций идентичны и представлены данными из атласа Flaud et al. [14]. ПСЛ полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  также идентичны в обоих банках для обеих изотопических модификаций и взяты из списка MIPAS [36]. Оба списка (HITRAN и GEISA) содержат ПСЛ полос  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  в диапазоне  $1854\text{--}2225\text{ см}^{-1}$  для  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Список HITRAN, кроме того, дополнен ПСЛ полос  $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - \nu_2$  и  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  в диапазоне от  $1900$  до  $2770\text{ см}^{-1}$  для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ .

Вся информация о центрах полос молекул  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  от  $2000$  до  $5700\text{ см}^{-1}$  получена Varbe et al. [71–77] на основе анализа спектров поглощения озона, обогащенного  $^{18}\text{O}$ , зарегистрированных на Фурье-спектрометре Реймского университета (Франция) с высоким разрешением. Выше  $5900\text{ см}^{-1}$  спектры обеих модификаций регистрировались на CW-CRDS-спектрометре в Университете г. Гренобля (Франция) [78, 79].

Исследование спектра  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  в районе 5 мкм проведено в [71]. Результаты более ранних работ [68, 69] по идентификации наиболее сильной полосы  $\nu_1 + \nu_3$  дополнены данными по полосам  $2\nu_1$  и  $2\nu_3$ . Определены параметры ЭКВГ трех взаимодействующих состояний и параметры ЭМДП трех полос.

Авторы [72] представили центры шести колебательных полос вплоть до  $5\nu_3$  (около  $4765\text{ см}^{-1}$ ) для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и центры семи полос для  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Barbe et al. [73] дополнили эти данные для  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  до 15 полос вплоть до  $5\nu_3$  (около  $4824,4\text{ см}^{-1}$ ). Более детальная информация о спектроскопических параметрах девяти групп взаимодействующих состояний молекулы  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  приведена в [74, 75]. Результаты работ [74, 75] совместно с информацией о параметрах ЭМДП, представленной Barbe в частном сообщении [76], позволяют рассчитать центры и интенсивности КВ-линий около 30 полос  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  от 11 до  $4775\text{ см}^{-1}$ . В [77] приведены результаты анализа полосы  $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$  около  $5380\text{ см}^{-1}$ . Авторами [77] были получены более 240 КВ-уровней энергии состояния (213) с вращательными числами  $J \leq 35$  и  $K_a \leq 10$ , спектроскопические параметры этого состояния и дана оценка параметра эффективного момента дипольного перехода.

В работах [78, 79] суммированы результаты анализа CW-CRDS-спектров поглощения  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  между  $5900$  и  $6400\text{ см}^{-1}$ . В [78] приведены все необходимые параметры для расчета центров и интенсивностей КВ-переходов полос  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_{3-1}$  (центр полосы  $\nu_0 = 6026,1\text{ см}^{-1}$ ),  $2\nu_2 + 5\nu_3$  ( $\nu_0 = 6213,5\text{ см}^{-1}$ ),  $5\nu_1 + \nu_3$  ( $\nu_0 = 6276,7\text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_{3-2}$  ( $\nu_0 = 6325,2\text{ см}^{-1}$ )  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Аналогичные результаты представлены в [79] для тех же полос молекулы  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ :  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_{3-1}$  ( $\nu_0 = 5983,6\text{ см}^{-1}$ ),  $2\nu_2 + 5\nu_3$  ( $\nu_0 = 6151,4\text{ см}^{-1}$ ),  $5\nu_1 + \nu_3$  ( $\nu_0 = 6182,3\text{ см}^{-1}$ ) и  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_{3-2}$  ( $\nu_0 = 6225,3\text{ см}^{-1}$ ).

Замечание о точности расчета и полноте данных, сделанное в предыдущем разделе для CW-CRDS-диапазона основной изотопической модификации  $^{16}\text{O}_3$ , справедливо и для молекул  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ . Например, модель трех взаимодействующих состояний позволяет описать 390 КВ-уровней энергии ( $J \leq 32$ ,  $K_a \leq 9$ ) состояния (501)  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  [78] с точностью  $0,01\text{ см}^{-1}$ , что на порядок хуже экспериментальной точности определения этих же энергий. Интегральную интенсивность полосы  $S_V(5\nu_1 + \nu_3) = 5,3 \cdot 10^{-24}\text{ см}^2/\text{молек.}$  авторы [78] приводят для 990 переходов, соответствующих лишь наблюдаемым уровням энергии. При этом остается неясным, какое количество переходов с интенсивностями выше  $5 \cdot 10^{-28}\text{ см}^2/\text{молек.}$  (отсечка по интенсивности, используемая авторами [78]) было исключено из расчетного списка и как будет отличаться значение  $S_V(5\nu_1 + \nu_3)$  от приводимого в [78] с учетом этих переходов.

### Редкие изотопические модификации $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$

Модификации  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  тоже представляют интерес для атмосферных приложений, и параметры спектральных линий этих молекул включены в банки [5, 6]. Естественная концентрация этих изотопических модификаций оценива-

ется в  $0,074$  и  $0,037\%$  для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  соответственно. В базу GEISA [6] включены лишь переходы вращательной и  $\nu_2$ -полос. База HITRAN [5] содержит вращательную, три фундаментальных ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ) и комбинационную ( $\nu_1 + \nu_3$ ) полосы.

Микроволновый спектр молекул  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  исследовался в [80–82]. В этих работах помимо определения вращательных постоянных основных колебательных состояний (000) обеих молекул изучалась сверхтонкая структура ряда вращательных переходов между уровнями состояний (000) и (001).

Фундаментальные полосы анализировались Rinsland et al. [83] (район  $14\text{ мкм}$ ,  $\nu_2$ ) и Heyart et al. [84, 85] (район  $10\text{ мкм}$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ). Для этой цели регистрировались спектры поглощения озона, полученного при  $10\%$ -м обогащении кислорода атомами  $^{17}\text{O}$ . Спектры зарегистрировались на Фурье-спектрометре McMath Национальной солнечной обсерватории Kitt Peak (США) с разрешением  $0,005\text{ см}^{-1}$  при давлении до  $5$  торр и поглощающих путях  $50$  и  $121\text{ см}$ . Полученные в [83–85] результаты позволили рассчитать положения и интенсивности КВ-переходов всех шести полос вплоть до  $J_{\text{max}} = 66$ ,  $K_{a\text{max}} = 18$ . В работе [86] приведена идентификация линий поглощения полос  $\nu_3$  молекул  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  как в спектрах атмосферы, зарегистрированных с помощью наземного спектрометра, так и в стратосферных солнечных спектрах, зарегистрированных спектрометром, размещенным на шаре-зонде. Регистрация спектров выполнялась в Университете г. Денвера (США).

Наиболее высокочастотной полосой обеих изотопических модификаций, исследованной с высоким разрешением, является комбинационная полоса  $\nu_1 + \nu_3$ . Для этой цели Perrin et al. [87] регистрировали спектр поглощения с разрешением  $0,002\text{ см}^{-1}$  с помощью спектрометра Bruker IFS 120 HR в диапазоне от  $1980$  до  $2600\text{ см}^{-1}$ . Длина поглощающего пути равнялась  $78\text{ см}$ , и давление варьировалось от  $2$  до  $5$  торр. Концентрация изотопических модификаций оценивалась в  $6\%$  для  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  и  $12\%$  для  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ . Авторам [87] удалось идентифицировать более  $590$  линий  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  и  $1260$  линий  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  полосы  $\nu_1 + \nu_3$  до  $J_{\text{max}} = 39$ ,  $K_{a\text{max}} = 13$ . Для расчета интенсивностей КВ-линий использовались параметры ЭМДП основной изотопической модификации озона  $^{16}\text{O}_3$  из [88].

Отметим, что в  $2002$  г. Goldman et al. [89] сообщали об идентификации линий поглощения  $\nu_1 + \nu_3$   $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  между  $2064$  и  $2114\text{ см}^{-1}$  в солнечных спектрах высокого разрешения.

### Редкие изотопические модификации $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ , $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_3$

Естественная концентрация указанных изотопических модификаций оценивается ниже  $0,001\%$ , и данные об этих молекулах не включены в базы спектроскопической информации HITRAN и GEISA, ориентированные на атмосферные приложения. Тем

не менее представляется полезным дать краткий обзор спектроскопических исследований по этим изотопологам.

### Изотополог $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$

Исследование спектров высокого разрешения  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  до 2000 г. ограничено работами по вращательному спектру [63, 90] и данными о полосах  $\nu_2$  [91] и  $\nu_1 + \nu_3$  [92]. Согласно [93], даже результаты анализа фундаментальных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  оставались неопубликованными до конца 90-х гг.

Результаты анализа спектров поглощения между 600 и 5000  $\text{см}^{-1}$ , зарегистрированных с разрешением 0,003  $\text{см}^{-1}$  группой А. Varbe (Реймс, Франция), опубликованы в работах [72] и [75]. В [72] приведены центры восьми полос в диапазоне 990–4550  $\text{см}^{-1}$ , в том числе и для полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Авторы [72] сообщают, что им удалось идентифицировать КВ-линии этих полос до  $J_{\text{max}} = 45$  и  $K_{a\text{max}} = 13$ . Однако ни спектроскопических постоянных состояний (100) и (001), ни значений частот переходов в [72] не приводится. Аналогичная ситуация складывается и для полос  $\nu_2 + \nu_3$  ( $\nu_0 = 1656,744 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  ( $\nu_0 = 2680,629 \text{ см}^{-1}$ ),  $3\nu_3$  ( $\nu_0 = 2903,206 \text{ см}^{-1}$ ),  $2\nu_1 + \nu_3$  ( $\nu_0 = 3055,653 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_1 + 3\nu_3$  ( $\nu_0 = 3882,961 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$  ( $\nu_0 = 4502,12 \text{ см}^{-1}$ ).

В [75] приведены спектроскопические параметры для полосы  $5\nu_3$  ( $\nu_0 = 4678,225 \text{ см}^{-1}$ ) и обработаны 255 КВ-переходов с максимальными значениями  $J = 35$ ,  $K_a = 11$  в приближении двух взаимодействующих состояний (005) и (311) со среднеквадратическим отклонением 0,0028  $\text{см}^{-1}$ . Центр полосы  $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  оценивается как  $\nu_0 = 4711,6 \text{ см}^{-1}$ .

Недавно авторы [94] сообщили о результатах анализа CW-CRDS-спектров  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  выше 5900  $\text{см}^{-1}$ . Ими идентифицировано большое количество КВ-линий полос  $2\nu_2 + 5\nu_3$  около 6054  $\text{см}^{-1}$  и  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$  около 6168  $\text{см}^{-1}$ , проведена их обработка методом эффективных гамильтонианов, измерены интенсивности отдельных линий и определены параметры ЭМДП. Точность описания уровней энергий и интенсивностей линий составила 0,006  $\text{см}^{-1}$  (389 энергий с  $J_{\text{max}} = 29$ ,  $K_{a\text{max}} = 11$ ) и 15,4% для полосы  $2\nu_2 + 5\nu_3$  и 0,0054  $\text{см}^{-1}$  (289 энергий с  $J_{\text{max}} = 25$ ,  $K_{a\text{max}} = 9$ ) и 13,9% для полосы  $2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$ .

### Изотополог $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Аналізу спектров молекулы  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  также посвящено небольшое число работ. Частоты вращательных переходов в микроволновом и дальнем ИК-диапазонах регистрировались в [63] и [90] соответственно. Вращательная структура фундаментальных полос анализировалась в работах [91] ( $\nu_2$ ) и [95] ( $\nu_1$  и  $\nu_3$ ), в которых определены спектроскопические параметры состояний (000), (010), (001) и (100), позволяющие рассчитывать положения центров линий, связанных с этими состояниями полос, с точностью на уровне 0,001  $\text{см}^{-1}$ . Парамет-

ры ЭМДП были пересчитаны по методу, разработанному Camy-Peyret и Flaud [96], исходя из соответствующих параметров основного изотополога  $^{16}\text{O}_3$ .

Bourgeois et al. [92] провели анализ полосы  $\nu_1 + \nu_3$  в районе 4,8 мкм. Им удалось идентифицировать большое количество линий исследуемой полосы, определить 315 уровней состояния (101) с вращательными числами  $J \leq 45$  и  $K_a \leq 13$  и описать их с точностью 0,0016  $\text{см}^{-1}$  в рамках трех взаимодействующих состояний {(002), (101), (200)}. Вместе с тем авторы отмечают, что им не удалось описать удовлетворительным образом серию уровней энергии (101) с  $K_a = 8$ . Данная серия уровней находится в сильном резонансном взаимодействии с уровнями состояния (002) с  $K_a = 9$ . Анализ интенсивностей линий ими не проводился ввиду сложностей с оценкой концентрации  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  в исследуемой газовой смеси.

Chichery et al. [72] и De Backer-Barilly et al. [75, 97] представили результаты систематического анализа спектров поглощения  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  от 900 до 5000  $\text{см}^{-1}$ , проведенного в группе профессора А. Varbe (Реймс, Франция). Регистрация спектров осуществлялась на Фурье-спектрометре Реймского университета. Авторы [75, 97] приводят спектроскопические параметры, описывающие вращательную структуру 17 колебательных состояний: (001), (100), (011), (110), (002), (101), (200), (030), (012), (111), (003), (201), (013), (103), (004), (113) и (005) с точностью от 0,0005 [для (001) и (100)] до 0,0031  $\text{см}^{-1}$  [для (113)]. Для достижения такой точности пришлось включить в рассмотрение резонансные взаимодействия с 12 «темными» состояниями (040), (210), (031), (102), (041), (112), (310), (032), (320), (014), (042) и (311).

De Backer et al. [94] и Starikova E. et al. [98] опубликовали результаты анализа спектров поглощения озона, обогащенного кислородом-18, между 5900 и 6800  $\text{см}^{-1}$ . Спектры регистрировались на высокочувствительном CW-CRDS-спектрометре в Университете г. Гренобля (Франция). Авторы [94, 98] идентифицировали шесть полос. Информация об исследованных полосах, их центрах ( $\nu_0$ ), числе уровней энергии, максимальных вращательных числах ( $J_{\text{max}}$ ,  $K_{a\text{max}}$ ) и точности обработки (среднеквадратическое отклонение,  $rms$ ) приведена в табл. 2.

Таблица 2

Общая информация об исследованных полосах поглощения  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  в диапазоне 5900–6800  $\text{см}^{-1}$

Полоса	$\nu_0$ , $\text{см}^{-1}$	Число уровней	$J_{\text{max}}$ , $K_{a\text{max}}$	$rms$ , $10^{-3} \text{ см}^{-1}$
$2\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$ _1	5964,7	168	25, 11	6,7
$5\nu_1 + \nu_3$	6195,4	191	27, 10	6,9
$3\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$	6240,5	159	27, 9	10,5
$2\nu_1 + 5\nu_3$	6457,4	246	33, 10	5,9
$\nu_1 + 4\nu_2 + 3\nu_3$	6535,8	195	30, 9	4,4
$3\nu_2 + 5\nu_3$	6713,4	122	28, 6	3,9



## Изотополог $^{18}\text{O}_3$

До 2000 г. спектр поглощения высокого разрешения молекулы  $^{18}\text{O}_3$  исследовался лишь в четырех работах. Derappemaesker и Bellet [63] определили вращательные постоянные и параметры центробежного искажения основного колебательного состояния молекулы из обработки вращательных частот переходов в диапазоне 21–381 ГГц. Perrin et al. [91] и Flaud et al. [95], исследовав спектр поглощения около 15 мкм (полоса  $\nu_2$ ) и 10 мкм (полосы  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ) соответственно, определили вращательные уровни энергии состояний (010), (100) и (001), а также их спектроскопические параметры. Кроме того, в [91, 95] сделаны оценки параметров ЭМДП фундаментальных полос. Наконец, Varbe et al. [99] сообщили результаты исследования полос  $2\nu_3$ ,  $2\nu_1$  и  $\nu_1 + \nu_3$  в районе 5 мкм.

В 2001 г. Chichery и Varbe et al. [100, 101] представили обширные результаты исследований спектров  $^{18}\text{O}_3$  между 1300 и 5000  $\text{см}^{-1}$ , проведенных в Университете г. Реймса (Франция) методами Фурье-спектроскопии. Для этих целей были зарегистрированы спектры поглощения при давлениях 5–7 торр и длине поглощающего пути более 32 м с разрешением 0,003–0,006  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от спектрального диапазона. Авторы [100, 101] приводят спектроскопические параметры и параметры ЭМДП, позволяющие рассчитать положения и интенсивности линий 24 КВ-полос в указанном диапазоне. Точность описания центров линий составляет 0,001–0,003  $\text{см}^{-1}$  и интенсивностей 10–15%. Стоит заметить, что для регистрации спектров использовалась газовая смесь, содержащая только кислород-18, поэтому авторам удалось получить обширную информацию об интенсивностях КВ-линий  $^{18}\text{O}_3$ .

В 2009 г. были опубликованы результаты анализа спектров поглощения  $^{18}\text{O}_3$  выше 5900  $\text{см}^{-1}$  [102–104]. Спектры регистрировались на CW-CRDS-спектрометре в Университете г. Гренобля, анализ спектров проводился в группе А. Varbe в Университете г. Реймса. Более 5200 линий с интенсивностями выше  $5 \cdot 10^{-28}$   $\text{см}^2/\text{молек.}$  отнесены к переходам 18 полос в области от 5900 до 6900  $\text{см}^{-1}$ . Для описания центров линий использовались ЭКВГ с общим числом 30 колебательных состояний. Вращательные уровни 18 состояний с  $J_{\text{max}} = 48$  и  $K_{a_{\text{max}}} = 13$  описаны со среднеквадратическими невязками от 0,006 до 0,019  $\text{см}^{-1}$ . Определены параметры ЭМДП для 15 полос.

## Параметры контура линий

Параметры уширения и сдвига спектральных линий молекулы озона, включая их температурную зависимость, по состоянию на конец 90-х гг. XX в. описаны Gamache et al. [105]. Авторы работы делают два главных вывода: 1) наиболее реалистичная погрешность экспериментальных данных о параметрах уширения линий озона, по всей видимости, составляет 5–15%; 2) в настоящее время (1998 г.) ничего нельзя сказать о наличии или от-

сутствии колебательной зависимости параметров уширения и их температурной зависимости. Для выявления возможных эффектов колебательной зависимости необходимы новые, на порядок более точные измерения указанных параметров.

Как правило, в работах по анализу спектров поглощения озона для определения параметров спектральных линий используется форма контура в виде функции Фойгта:

$$V(\alpha_D, \alpha_L, \nu) = \frac{k_0 y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (\chi - t)^2} dt,$$

где  $k_0 = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \alpha_D}$ ;  $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\alpha_L}{\alpha_D}$ ;  $\chi = \sqrt{\ln 2} \frac{(\nu - \nu_0)}{\alpha_D}$ ;  $\alpha_D$

и  $\alpha_L$  – доплеровская и лоренцевская полуширины,  $\text{см}^{-1}/\text{атм.}$  Контур  $V(\alpha_D, \alpha_L, \nu)$  (далее VP) применяется при определении центров и интенсивностей, а также параметров столкновительного уширения и сдвига линий давлением буферных газов (включая и самоуширение).

Во многих работах по исследованию формы контура линии и параметров уширения и сдвига, появившихся после 2000 г., отмечается, что для корректного определения этих параметров необходимо рассматривать более сложные, чем VP, формы контура линии. Например, Priem et al. [106] для анализа вращательной линии озона около 500,4 ГГц использовали профили VP, Раутиана–Собельмана [107] (RSP) и модифицированный контур Фойгта [108] (SDVP). Авторы [106] отмечают, что при сравнении экспериментально зарегистрированного профиля линии с расчетным профилем RSP и SDVP дают в 5–10 раз меньшие отклонения в невязках (эксперимент–расчет) в отличие от профиля VP. Однако при этом не указывается, как разные контуры влияют на исследуемые параметры – параметры уширения линии азотом ( $\gamma_{\text{O}_3-\text{N}_2}$ ), кислородом ( $\gamma_{\text{O}_3-\text{O}_2}$ ) и воздухом ( $\gamma_{\text{O}_3-\text{air}}$ ), и экспоненциальные показатели  $n$  их температурной зависимости. Rohart et al. [109] исследовали параметры уширения ряда вращательных линий озона давлением азота и кислорода в диапазоне 300–500 ГГц в интервале температур 195–300 К при давлениях от  $10^{-4}$  до 1 торр. Для этого они использовали контуры VP, SDVP и Galatry [110]. Полученные ими результаты [109] также не дают оснований сделать предпочтительный выбор в пользу одной из моделей контура для линий молекулы озона. Различия в значениях параметров  $\gamma$ , полученных с различными контурами, оказались в пределах неопределенностей этих значений.

С другой стороны, Wugt Larsen et al. [111] ограничили даже более простым, чем VP, контуром Лоренца для определения коэффициентов уширения  $\gamma_{\text{O}_3-\text{O}_3}$ ,  $\gamma_{\text{O}_3-\text{air}}$  и  $\gamma_{\text{O}_3-\text{O}_2}$  и их температурной зависимости вращательных линий озона в диапазоне 50–90  $\text{см}^{-1}$ . Авторы [111] обосновывают применение контура Лоренца тем, что для исследуемого спектрального диапазона доплеровская ширина линий молекулы озона  $\alpha_D \approx 5 \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^{-1}$ , что на два

порядка меньше, чем среднее значение исследуемых величин  $\gamma \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, эффектов, связанных с необходимостью использования контуров RSP или SDVP, авторы [111] не обнаружили. Точность определения параметров  $\gamma$  оценивается в 3–5%.

В [112–114] исследовались параметры уширения воздухом [112, 114], азотом и кислородом [113], а также их температурные зависимости ряда вращательных линий в диапазоне 220–660 ГГц. Для этой цели регистрировались спектры при температуре от 200 до 298 К и давлении озона от 0,03 до 133 торр. По утверждению авторов этих работ, погрешности параметров уширения не превышают 2–3%, а для экспоненциальных показателей  $n$  – 5–20%.

В области фундаментальных полос (10 мкм) нужно отметить работы Guinet et al. [115] (полоса  $\nu_1$ ) и Claveau [116, 117] (полосы  $\nu_1$  и  $\nu_3$ ). В них приведены высокоточные данные по положениям и интенсивностям линий полосы  $\nu_1$  (с точностями  $4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$  и 1–2% соответственно) [115] для ограниченного числа наиболее сильных линий полосы. Точность определения параметров самоуширения и уширения воздухом для этих же линий авторы оценивают в 1%.

Температурную зависимость параметров уширения азотом и кислородом линий полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  исследовал Claveau в [116, 117]. Экспоненциальные показатели  $n$  температурной зависимости полуширин определялись им из спектров поглощения, зарегистрированных при разных температурах – от 225 до 297 К. Точность определения параметра  $n$  составила 5–15%. Однако сравнение этих данных с данными Wagner et al. [33] дает различие в значениях  $n$  до 50% для некоторых линий. Средние значения параметра температурной зависимости уширения азотом  $n_{N_2} = 0,81 \pm 0,09$  и кислородом  $n_{O_2} = 0,79 \pm 0,08$  для линий полосы  $\nu_3$  [116] оценены с погрешностью более 10%. Аналогичные погрешности для параметров  $n$  получились и для полосы  $\nu_1$  [117]. Автор [117] приходит к такому же выводу, что и Gamache et al. в [105], – точность имеющихся данных по параметрам температурной зависимости коэффициентов уширения линий озона недостаточна, чтобы сделать однозначный вывод о колебательной зависимости этих параметров.

Большая часть теоретических расчетов параметров уширения спектральных линий озона различными газами, их температурных зависимостей и сдвигов линий давлением воздуха выполнена в работе [105] (см. также литературу в ней) на основе комплексного метода Робера–Бонами [118], который детально изложен в [119]. В последние годы появился ряд расчетов, основанных на иных подходах.

Стариков [120, 121] использовал аналитическую модель для коэффициентов уширения  $\gamma$  линий вращательных переходов и полосы  $\nu_2$  давлением кислорода, воздуха и собственным давлением и для параметра  $n$  температурной зависимости этих коэффициентов. Рассчитанные в [120] параметры сравнивались с экспериментальными данными [111]

для вращательной полосы и [122] для полосы  $\nu_2$ . Как отмечается в [120], различие между рассчитанными значениями  $\gamma$  и их экспериментальными значениями  $\Delta\gamma = |\gamma^{\text{calc}} [120] - \gamma^{\text{obs}}|$  лежит в пределах 10% для большинства сравниваемых параметров.

Buldyreva et al. проведен расчет параметров уширения [123] и сдвигов [124] азотом и кислородом для основных полос в области 5 мкм ( $2\nu_1$ ,  $2\nu_3$  и  $\nu_1 + \nu_3$ ) на основе разработанного ими полукласического метода. Результаты расчетов [123, 124] сравниваются с экспериментальными данными [125] и с расчетами на основе метода Робера–Бонами [118]. Авторы [123, 124] также отмечают удовлетворительное согласие как с экспериментальными данными, так и с расчетами на основе других методов.

В заключение раздела отметим, что, несмотря на проведенные в последние годы расчеты параметров уширения линий озона различными методами, полученные в работах [105, 120, 121, 123, 124] данные не применяются в банках спектроскопической информации HITRAN [5] и GEISA [6]. Как правило, для банков данных используются параметры  $\gamma$  и  $n$ , рассчитанные по аппроксимационным формулам вида  $\gamma = A_0 + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3$ , где  $m = J'' + 1$  для  $R$ -ветвей и  $m = J''$  для  $Q$ - и  $P$ -ветвей. Коэффициенты  $A_i$  подбираются из обработки имеющихся экспериментальных данных для различных типов переходов и в зависимости от соотношения вращательных чисел  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$ . Наиболее широкое использование в банках [5, 6] получили формулы и коэффициенты  $A_i$ , представленные Wagner et al. в [33].

## Информационная система и база данных S&MPO

База данных и информационно-вычислительная система «Спектроскопия и молекулярные свойства озона» (ИВС S&MPO) [40] явилась результатом многолетнего сотрудничества между Университетом Шампань-Арденн (Реймс, Франция) и Институтом оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (Томск, Россия) по исследованию спектров поглощения озона в инфракрасной области. Система предназначена для моделирования спектров высокого и низкого разрешения, получения информации об уровнях энергии и волновых функциях, спектроскопических параметрах, поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) и дипольного момента (ПДМ) молекулы озона и ее изотопических модификаций. Система S&MPO является web-приложением, доступным в сети Интернет по адресам <http://smo.iao.ru/> и <http://smo.univ-reims.fr/>.

Информационно-вычислительная система S&MPO реализована с использованием методологии динамических web-сайтов, генерирующих страницы по запросам пользователя на основе информации, хранящейся в базе данных системы. Принципы построения S&MPO, база данных системы и ее основные функциональные возможности рассматривались Бабиковым и соавт. в работах [40, 126].

В [40] даны детальное изложение принципов построения и реализации информационной системы S&MPO, используемых теоретических моделей для вычисления положений и интенсивностей КВ-переходов и получения спектроскопических параметров, а также описание базы данных системы по спискам параметров спектральных линий. Помимо основной базы данных система содержит дополнительную информацию об общих свойствах молекулы озона, о функциях ППЭ [127] и ПДМ [128], о рассчитанных на основе ППЭ [127] колебательных энергиях восьми изотопических модификаций молекулы ( $^{16}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}_3$  до  $8000\text{ см}^{-1}$  и  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  до  $7000\text{ см}^{-1}$ ), о наборах спектроскопических параметров, КВ-уровнях энергии большого количества колебательных состояний молекул  $^{16}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}_3$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , о спектрах поглощения  $^{16}\text{O}_3$  между  $700$  и  $6000\text{ см}^{-1}$ , зарегистрированных с высоким разрешением на Фурье-спектрометре Университета Шампань-Арденн [24].

Одно из отличий системы S&MPO от большинства других интернет-доступных систем и баз данных по молекулярной спектроскопии в том, что система предоставляет информацию только об одной молекуле. Вторая особенность системы – это возможность моделировать различные типы спектральных функций (поглощение, пропускание, излучение, коэффициент поглощения) на основе имеющейся в системе информации и проводить сравнение расчетных спектров с экспериментальными. Регистрация пользователей в системе бесплатная. Большая часть функциональных возможностей системы доступна без регистрации, однако зарегистрированным пользователям предоставляются дополнительные возможности, например: создавать собственные смеси из набора доступных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и сохранять в системе построенные спектры. Перечисленные выше молекулы включены в S&MPO потому, что они достаточно часто встречаются в качестве примесных и загрязняющих молекул

в экспериментальных спектрах озона. Спектроскопическая информация по этим молекулам берется из банков HITRAN [5] и GEISA [6].

Содержание основной базы данных системы по параметрам спектральных линий отражено на рис. 5.

В систему включены также данные из банков [5, 6]. Видно, что списки ПСЛ S&MPO для модификаций  $^{16}\text{O}_3$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  более обширные, чем аналогичные списки в [5, 6]. Кроме того, S&MPO содержит списки ПСЛ для изотопических модификаций  $^{18}\text{O}_3$  и  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , которых нет в других спектроскопических базах. Вместе с тем в базе ПСЛ S&MPO не содержится информации по трем модификациям ( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  и  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ ), имеющим важное значение для атмосферных приложений. Основная причина различий данных S&MPO [40] и HITRAN [5] в том, что в базу ПСЛ [40] помещены результаты недавних оригинальных публикаций, еще не вошедшие в [5]. Это еще одно из отличий системы S&MPO от других спектроскопических банков: база данных системы обновляется по мере появления новых данных, в то время как иные базы (HITRAN, GEISA) обновляются один раз в несколько лет. В табл. 3 приведен список полос  $^{16}\text{O}_3$ , для которых центры линий и/или интенсивности не совпадают с данными в [5].

В последней колонке табл. 3 даны ссылки на источники данных в S&MPO. Как видно много данных, включенных в S&MPO, имеют статус «неопубликованные данные» ([39, 129, 131, 140, 141]).

Существенным моментом, отличающим систему S&MPO от иных систем по спектроскопии, является возможность проведения пользователем самостоятельных расчетов частот и интенсивностей КВ-переходов выбранных полос на основе метода эффективных гамильтонианов. Для этой цели в систему включены программный GIP [145] для решения прямой спектроскопической задачи и ряд наборов спектроскопических параметров ЭКВГ и параметров ЭМДП. Первоначально данная функция (раздел «Прямая задача») была реализована в системе SPECTRA [146] и подробно описана в [147].

**Обзор спектроскопической информации по изотопическим производным**

Изотомер				S&MPO				HITRAN				GEISA							
номер	код	формула	Z <sub>296</sub>	T <sub>min</sub>	T <sub>max</sub>	полос	линий	WN <sub>min</sub>	WN <sub>max</sub>	полос	линий	WN <sub>min</sub>	WN <sub>max</sub>	полос	линий	WN <sub>min</sub>	WN <sub>max</sub>		
1	666	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	3473.00	70	3000	70	3000	255	317819	0.03	7584.05	216	261886	0.03	6996.68	103	190832	0.03	4060.78
2	668	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	7385.00	70	3000			0				10	44302	0.92	2767.87	5	19147	0.92	1177.49
3	686	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	3599.00	70	3000			34	55154	1.18	4774.10	10	18887	1.18	2739.29	8	22211	1.18	2259.90
4	667	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	7159.00	70	3000			0				5	65106	0.29	2121.48	2	58171	0.29	820.38
5	676	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	3543.00	70	3000			0				5	31935	0.21	2100.80	2	28887	0.21	822.80
6	888	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	4145.00	70	3000			87	133804	0.31	7120.27	0				0			
7	868	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	4050.00	70	3000			30	56810	3.87	2888.85	0				0			
<b>Итого:</b>						<b>406</b>	<b>563587</b>	<b>0.03</b>	<b>7584.05</b>	<b>246</b>	<b>422116</b>	<b>0.03</b>	<b>6996.68</b>	<b>120</b>	<b>319248</b>	<b>0.03</b>	<b>4060.78</b>		

Рис. 5. Содержание базы параметров спектроскопических линий системы S&MPO и ее сравнение с HITRAN [5] и GEISA [6]

Список полос молекулы  $^{16}\text{O}_3$ , имеющих различные источники данных в HITRAN и S&MPO

Полоса	HITRAN [5]			S&MPO [40]			
	NL	Спектральный диапазон, $\text{см}^{-1}$	$S_V$	NL	Спектральный диапазон, $\text{см}^{-1}$	$S_V$	Ссылка
020–010	3947	576–839	3,78E-20	5801	564–870	4,08E-20	[129], [130]
011–001	2722	580–820	3,46E-21	3221	574–829	3,80E-21	[131], [130]
110–100	2490	591–826	2,52E-21	2963	585–834	2,78E-21	[131], [130]
110–001	100	594–806	2,37E-23	198	588–809	3,25E-23	[131], [130]
011–100	102	596–807	2,42E-23	200	588–810	3,32E-23	[131], [130]
021–011	923	612–769	1,88E-22	2029	589–802	2,62E-22	[132], [130]
030–020	2897	593–813	1,96E-21	2558	598–805	1,94E-21	[39], [130]
120–110	668	630–766	1,14E-22	1785	601–806	1,81E-22	[132], [130]
111–101				254	647–727	7,14E-24	[46], [130]
101–020				6	656–726	4,94E-25	[39], [130]
210–200				54	675–709	2,53E-24	[46], [130]
002–100	981	918–1048	3,14E-21	1779	899–1176	3,23E-21	[39], [34]
101–100	2684	918–1180	6,01E-20	3604	911–1215	6,10E-20	[39], [34]
111–110	1425	924–1017	2,03E-21	1965	911–1124	2,08E-21	[46], [34]
102–101	1148	921–1002	7,99E-22	1674	911–1005	8,32E-22	[46], [34]
003–101	201	931–1015	4,02E-23	503	916–1021	5,77E-23	[46], [34]
201–200	808	932–1009	2,84E-22	1325	917–1011	3,08E-22	[46], [34]
112–111	26	939–969	2,49E-24	529	917–978	2,62E-23	[133], [34]
121–120	286	937–989	4,05E-23	803	919–994	6,53E-23	[48], [34]
102–002	214	940–1015	4,62E-23	494	920–1020	6,02E-23	[46], [34]
101–001	2600	935–1201	5,04E-21	3457	921–1212	5,15E-21	[39], [34]
012–110	211	931–1017	3,74E-23	411	923–1025	5,36E-23	[46], [34]
012–011	1797	935–1032	5,82E-21	2415	925–1093	5,85E-21	[46], [34]
003–002	1388	935–1020	1,60E-21	1956	926–1023	1,66E-21	[46], [34]
002–001	3268	932–1193	1,62E-19	4379	926–1194	1,65E-19	[39], [34]
013–012	264	944–993	3,59E-23	787	930–999	6,07E-23	[133], [34]
022–021	670	943–1009	1,81E-22	1160	930–1012	2,04E-22	[48], [34]
011–010	3956	929–1218	4,46E-19	4722	930–1221	4,52E-19	[131], [34]
111–011	267	947–1091	6,27E-23	1242	934–1141	1,11E-22	[46], [34]
021–020	2125	933–1061	1,47E-20	2177	937–1041	1,53E-20	[132], [34]
031–030	961	940–1018	4,65E-22	1292	937–1018	4,88E-22	[134], [34]
200–100	3022	955–1215	3,19E-21	3966	940–1230	3,14E-21	[39], [34]
110–010	3931	947–1233	1,23E-20	4423	942–1241	1,23E-20	[131], [34]
003–200				4	950–1001	1,01E-25	[46], [34]
120–020	1031	959–1178	2,40E-22	2343	954–1204	3,11E-22	[132], [34]
201–002	427	1100–1160	7,94E-23	905	955–1167	9,81E-23	[46], [34]
030–100				20	956–1170	1,92E-23	[39], [34]
200–001	2100	976–1231	8,02E-21	2964	956–1235	6,85E-21	[39], [34]
030–001				15	957–1202	2,25E-24	[39], [34]
210–110	201	1084–1157	3,43E-23	1117	970–1199	7,94E-23	[46], [34]
210–011	614	1130–1201	1,61E-22	1265	1009–1217	2,61E-22	[46], [34]
300–200				249	1059–1157	9,49E-24	[46], [34]
201–101				39	1093–1156	9,77E-25	[46], [34]
220–021				164	1140–1187	4,26E-24	[48], [34]
300–101	212	1158–1210	2,72E-23	682	1149–1224	5,03E-23	[46], [34]
300–002				12	1155–1209	2,65E-25	[46], [34]
002–010	107	1319–1431	1,98E-23	467	1302–1435	3,75E-23	[39], [39]
020–000	1127	1332–1495	4,33E-22	2455	1308–1533	5,35E-22	[129], [135]
101–010	1043	1358–1434	9,55E-22	1637	1347–1439	9,39E-22	[39], [39]
030–010	804	1329–1480	4,03E-23	369	1366–1476	2,27E-23	[39], [39]
200–010				102	1366–1542	5,31E-25	[39], [39]
021–010	1365	1644–1748	3,29E-21	2005	1627–1734	3,50E-21	[132], [136]
011–000	3415	1634–1927	5,15E-20	3868	1628–1935	5,36E-20	[131], [136]
120–010	1621	1713–1876	1,32E-21	2819	1664–1922	1,52E-21	[132], [136]
110–000	3695	1666–1962	2,28E-20	4391	1664–1970	2,38E-20	[131], [136]
220–110				92	1761–1817	3,06E-24	[48], [130]
002–000	5339	1882–2277	1,08E-19	6486	1856–2281	1,02E-19	[39], [39]
013–011	67	1976–2032	8,51E-24	841	1906–2037	5,06E-23	[133], [37]

Полоса	HITRAN [5]			S&MPO [40]			
	NL	Спектральный диапазон, см <sup>-1</sup>	S <sub>V</sub>	NL	Спектральный диапазон, см <sup>-1</sup>	S <sub>V</sub>	Ссылка
200–000	5024	1935–2322	3,24E-20	6122	1910–2341	3,02E-20	[39], [39]
101–000	5865	1914–2321	1,19E-18	7067	1921–2329	1,19E-18	[39], [39]
112–011	984	1962–2035	4,93E-22	1637	1947–2037	7,68E-22	[133], [37]
202–101	435	1993–2049	7,94E-23	1093	1975–2052	1,58E-22	[137], [37]
131–030	134	2001–2043	1,47E23	651	1981–2047	3,91E-23	[138], [37]
211–110	873	1999–2074	3,54E-22	1427	1982–2074	4,24E-22	[139], [37]
121–020	1817	1984–2079	1,42E-21	1783	1988–2079	1,43E-21	[48], [37]
301–200	309	2012–2066	4,57E-23	852	1990–2068	7,24E-23	[52], [39]
202–002				82	1994–2105	2,93E-24	[137], [37]
230–200				5	2015–2063	1,54E-25	[52], [39]
050–020				4	2020–2074	6,29E-25	[48], [39]
030–000				105	2022–2272	4,09E-22	[39], [39]
220–020	20	2137–2154	2,39E-24	267	2102–2203	1,20E-23	[48], [37]
301–101				6	2154–2159	1,29E-25	[52], [39]
022–001				191	2320–2366	2,54E-24	[48], [132]
021–000	893	2347–2431	3,98E-22	1482	2336–2440	5,07E-22	[132], [132]
120–000	1176	2407–2551	3,69E-22	2095	2395–2617	3,56E-22	[132], [132]
121–001				29	2423–2436	4,23E-25	[48], [132]
220–100				15	2477–2485	1,74E-25	[48], [132]
022–010	1629	2603–2769	1,73E-22	1646	2603–2769	1,76E-22	[48], [46]
121–010	1851	2678–2774	1,65E-21	1820	2684–2774	1,66E-21	[48], [46]
050–010				4	2718–2772	6,95E-25	[48], [46]
220–010				488	2795–2922	2,96E-23	[48], [46]
013–010	1639	2902–3050	3,87E-21	2459	2889–3090	4,74E-22	[133], [139]
112–010	636	2924–3103	1,64E-22	2046	2910–3122	3,82E-22	[133], [139]
023–010				1355	3564–3657	3,68E-22	[140], [133]
013–000	1736	3596–3749	5,91E-21	2673	3584–3792	5,71E-21	[133], [133]
122–010				620	3584–3752	3,53E-23	[140], [133]
112–000	485	3624–3762	1,33E-22	3056	3600–3831	8,31E-22	[133], [133]
400–010				4	3624–3654	6,74E-25	[140], [133]
311–100				729	3740–3826	2,40E-23	[141], [141]
005–100				508	3743–3826	1,66E-23	[141], [141]
104–100				51	3752–3864	8,19E-25	[141], [141]
005–001				278	3807–3918	9,85E-24	[141], [141]
311–001				436	3810–3947	9,85E-24	[141], [141]
104–001				950	3820–3895	2,12E-22	[141], [141]
023–000				1192	4268–4357	1,93E-22	[140], [140]
122–000				724	4284–4455	4,36E-23	[140], [140]
400–000				8	4325–4399	5,90E-25	[140], [140]
213–100				63	4384–4424	1,42E-24	[48], [140]
321–100				126	4429–4467	5,75E-24	[48], [140]
114–001				306	4452–4509	1,31E-23	[48], [140]
213–010				503	4757–4826	2,35E-23	[48], [142]
104–000	977	4805–4978	7,30E-23	1093	4803–4979	7,79E-23	[48], [48]
005–000	1579	4807–4957	5,35E-22	1514	4806–4938	5,30E-22	[48], [48]
311–000	1203	4808–4952	3,56E-22	1053	4827–4929	3,45E-22	[48], [48]
044–000				428	6392–6547	1,66E-25	[143], [143]
035–000				726	6819–6901	1,25E-24	[62], [62]
134–000				8	6840–6898	8,07E-27	[62], [62]
106–000				36	6859–6899	2,43E-26	[62], [62]
125–000				379	7065–7136	5,58E-25	[143], [143]
153–000				371	7241–7293	2,18E-25	[143], [143]
601–000				367	7358–7403	2,13E-25	[144], [144]
351 <sub>1</sub> –000				305	7401–7451	1,68E-25	[144], [144]
045–000				107	7418–7457	4,68E-26	[144], [144]
351 <sub>2</sub> –000				236	7521–7584	5,61E-26	[144], [144]

Примечания: NL – число КВ-переходов; S<sub>V</sub> – интегральная интенсивность полосы, см/молек. при 296 К. Ссылки: первая ссылка в строке для положений, вторая – для интенсивностей линий.

Библиография системы S&MPO содержит более 2400 ссылок на работы, связанные с озоном, начиная с 1926 г. Литература дана по разделам, представленным в табл. 4 с указанием числа ссылок NP по каждому разделу и временного периода.

Таблица 4

**Сводная информация о библиографии системы S&MPO**

Раздел	NP	Период
Оригинальные работы участников проекта S&MPO	72	1994–2014
ИК- и МВ-спектры высокого разрешения, их анализ и преобразование данных	220	1953–2014
Спектры низкого разрешения, параметры уширения линий	80	1932–2012
Теоретические основы и колебательно-вращательные модели	142	1926–2014
Электронная структура, расчеты <i>ab initio</i> , УФ-диапазон	163	1931–2014
Потенциальные функции, дипольные моменты, глобальные расчеты	77	1951–2014
Химия, диссоциация, кинетика	209	1949–2015
Атмосферные измерения, приложения	1587	1926–2014
Базы данных и информационные системы по спектроскопии	83	1973–2014

Система S&MPO снабжена справочной информацией, организованной в виде подсистемы ИВС. Вся информация разделена на три группы: 1) общая информация – введение, информация о текущей версии и разработчиках системы, описание источников данных и структуры окна браузера; 2) справка – краткая информация, иллюстрированная скриншотами, по каждому разделу системы; 3) обзор теории – основные сведения по спектроскопии поглощения, используемым спектральным функциям и их зависимости от температуры и давления.

### Заключение

Исследование спектров поглощения молекулы озона за последние 15 лет принесло существенные результаты практически во всем диапазоне вращательных (МВ-область) и КВ- (от дальней до ближней ИК-области) переходов молекулы. Использование высокочувствительных лазерных методов [59, 61, 62] регистрации спектров поглощения вместо традиционно используемых методов Фурье-спектроскопии [24] позволило исследовать спектр молекулы в ближней ИК-области практически вплоть до предела ее диссоциации (~8500 см<sup>-1</sup>).

Благодаря новым данным и детальному теоретическому анализу частот вращательных переходов [27] удалось получить набор спектроскопических параметров основного колебательного состояния <sup>16</sup>O<sub>3</sub>, позволяющих уверенно рассчитывать энергии нижних уровней для всех переходов от микроволнового до ближней ИК-диапазона.

В области фундаментальных [30–35] и наиболее сильных комбинационных полос  $\nu_2 + \nu_3$  [131] и  $\nu_1 + \nu_3$  [39] существенно уточнены ПСЛ – до уровня 10<sup>-4</sup> см<sup>-1</sup> для частот и 3–5% для интенсив-

ностей переходов. В области частот от 650 до 5500 см<sup>-1</sup> (см. табл. 3 и [46–48]) получена обширная информация как о холодных, так и о многочисленных горячих полосах этого диапазона. Типичная точность представленных в базах данных [5, 6, 40] ПСЛ составляет 10<sup>-3</sup> см<sup>-1</sup> для частот и 5–10% для интенсивностей переходов.

После 2000 г. получена обширная информация о центрах и интенсивностях линий изотопических модификаций озона <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O [75, 78], <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O [71, 74, 77, 79], <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O [75, 94], <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O [77, 95, 97, 98] и <sup>18</sup>O<sub>3</sub> [71, 100–104]. Гораздо меньший интерес был проявлен к изучению спектров изотопических модификаций, содержащих <sup>17</sup>O. Для изотопологов <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O и <sup>16</sup>O<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O, важных для атмосферных исследований, была проанализирована полоса  $\nu_1 + \nu_3$  [87]. Кроме того, определены центры линий и спектроскопические параметры для фундаментальных полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  изотопологов <sup>16</sup>O<sup>17</sup>O<sup>17</sup>O [148] и <sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O [149].

В работах по использованию спектроскопической информации для атмосферных приложений неоднократно обсуждались вопросы влияния точности этой информации на анализ работы конкретных приборов [150], восстановления общего содержания отдельных газов в атмосфере [151], моделирования атмосферного радиационного переноса [152, 153]. В [38, 69–71, 86] показано, что для корректного анализа атмосферных спектров в областях 5 и 10 мкм необходимо использовать данные как об основных полосах поглощения озона, так и о горячих полосах <sup>16</sup>O<sub>3</sub> и полосах изотопических модификаций. В связи с этим стоит сделать замечание о точности интенсивностей линий изотопических модификаций молекулы озона, используемых для получения количественных результатов в такого рода исследованиях. Анализ работ по спектрам поглощения редких изотопических модификаций озона показывает, что интенсивности линий определялись лишь для нескольких полос, например для полосы  $\nu_2$  <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O [91]. В подавляющем числе случаев интенсивности КВ-переходов изотопических модификаций являются расчетными. Расчеты проводятся либо с параметрами ЭМДП основной изотопической модификации <sup>16</sup>O<sub>3</sub>, например для полос  $\nu_1 + \nu_3$  изотопологов <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>17</sup>O и <sup>16</sup>O<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O [87] и для большей части полос <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O из [97], либо на основе параметров, пересчитанных от параметров <sup>16</sup>O<sub>3</sub> с использованием метода Саму-Рейрет и Флауд [96], например параметры полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O [65] и <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O [95]. В любом случае точность значений интенсивностей КВ-переходов редких изотопических модификаций молекулы озона вряд ли лучше, чем 15–20%.

Вопрос о полноте данных по центрам и интенсивностям КВ-переходов в банках спектроскопической информации [5, 6, 40] даже для основной изотопической модификации <sup>16</sup>O<sub>3</sub> также не является окончательно решенным. Наиболее полным и регулярно обновляемым списком ПСЛ является база S&MPO [40]. Однако в этом списке отсутствует,

например, около 20 полос, связанных с верхними колебательными состояниями (103), (004) и (310). Наиболее сильной из них является полоса  $\nu_1 + 3\nu_3$  около  $4030 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы включены в HITRAN [5], однако качество данных оставляет желать лучшего. Как видно из рис. 6 (цв. вклейка), если для  $R$ -ветви полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$  (сильные линии около  $4032,6 \text{ см}^{-1}$ ) расчетный спектр (зеленая линия) близок к экспериментальному (красная), то для  $R_R$ -ветви полосы  $4\nu_3$  (выше  $4032,7 \text{ см}^{-1}$ ) расчет и эксперимент весьма далеки друг от друга. С другой стороны, как видно из табл. 3, в банке [5] отсутствует около 50 полос, включенных в список [40].

Еще одной нерешенной задачей спектроскопии озона является проблема абсолютных интенсивностей КВ-линий. Дело в том, что использование данных по интенсивностям в разных диапазонах, например 5 и 10 мкм, для определения общей концентрации озона (ОКО) либо при моделировании атмосферных спектров с заданной ОКО приводит к разным результатам. Этой проблеме посвящены одновременные измерения спектров поглощения в видимой (515–715 нм) и инфракрасной (2070–2140  $\text{см}^{-1}$ ) областях спектра [154] и в средней ИК- (10 мкм) и ультрафиолетовой областях (300–320 нм) [155, 156]. Так, авторы [155] приходят к выводу, что согласие между ИК- и УФ-данными в версии HITRAN-2000 [16] лучше, чем в более поздних версиях начиная с 2004 г.

Выполненные экспериментальные [106, 109, 111–117, 122, 125] и теоретические [105, 120, 121, 123, 124] работы по определению параметров уширения спектральных линий и их температурных зависимостей касались лишь ограниченного числа полос. По этой причине до сих пор остается невыясненным вопрос о колебательной зависимости параметров  $\gamma$  и  $n$ . Более того, в банках спектроскопической информации [5, 6, 40] используются значения этих параметров, вычисленные по аппроксимационным формулам [33]. Вопрос о наиболее предпочтительной форме контура линий молекулы озона также остается открытым, несмотря на лабораторные измерения [106, 109, 111] и поиски соответствующих эффектов в атмосферных спектрах [157, 158].

Автор выражает благодарность Университету Шампань-Арденн (Реймс, Франция), Институту оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН и многочисленным грантам РФФИ и CNRS (Франция) за финансовую поддержку исследований спектров поглощения озона на протяжении более 15 лет. Многие результаты, о которых шла речь в данной статье, были бы невозможны без тесного и плодотворного сотрудничества с Ю.Л. Бабиковым, А. Барбе, С.А. Ташкуном, Вл.Г. Тютеревым и многими другими коллегами в Томске и Реймсе.

1. Dobson G.M.B., Harrison D.N. Measurements of the amount ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions // Proc. Roy. Soc. London. A. 1926. V. 110, iss. 756. P. 660–693.
2. Chree C. Atmospheric ozone and terrestrial magnetism // Proc. Roy. Soc. London. A. 1926. V. 110, iss. 756. P. 693–699.

3. Fowle F.E. Ozone in northern and southern hemispheres // Terr. Magn. Atmos. Electr. 1928. V. 33, iss. 3. P. 151–157.
4. Schinke R., Grebenshchikov S.Yu., Ivanov M.V., Fleurat-Lessard P. Dynamical studies of the ozone isotope effect: A status report // Annu. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 57. P. 625–661.
5. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen L.H., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 4–50.
6. Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Bou-tammine C., Chédin A., Scott N.A., Crevoisier C., Crevoisier C., Capelle V., Boone C., Poulet-Crovisier N., Barbe A., Campargue A., Benner D.C., Benilan Y., Bézard B., Boudon V., Brown L.R., Coudert L.H., Coustenis A., Dana V., Devi V.M., Fally S., Fayt A., Flaud J.-M., Goldman A., Herman M., Harris G.J., Jacquemart D., Jolly A., Klei-ner I., Kleinböhl A., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N., Lacombe N., Lyulin O.M., Mandin J.-Y., Maki A., Mikhailenko S., Müller C.E., Mishina T., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Nikitin A., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Petkie D.T., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Remedios J., Rotger M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J., Xu L.-H. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. V. 112, N 15. P. 2395–2445.
7. Boynard A., Clerbaux C., Coheur P.-F., Hurtmans D., Turquety S., George M., Hadji-Lazaro J., Keim C., Meyer-Arnek J. Measurements of total and tropospheric ozone from IASI: Comparison with correlative satellite, ground-based and ozonesonde observations // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9, N 16. P. 6255–6271.
8. Bernath P.F., McElroy C.T., Abrams M.C., Boone C.D., Butler M., Camy-Peyret C., Carleer M., Clerbaux C., Coheur P.-F., Colin R., DeCola P., DeMaziure M., Drummond J.R., Dufour D., Evans W.F.J., Fast H., Fussen D., Gilbert K., Jennings D.E., Llewellyn E.J., Lowe R.P., Mahieu E., McConnell J.C., McHugh M., McLeod S.D., Michaud R., Midwinter C., Nassar R., Nichitii F., Nowlan C., Rinsland C.P., Rochon Y.J., Rowlands N., Semeniuk K., Simon P., Skelton R., Sloan J.J., Soucy M.-A., Strong K., Tremblay P., Turnbull D., Walker K.A., Walkty I., Wardle D.A., Wehrle V., Zander R., Zou J. Atmospheric chemistry experiment (ACE): Mission overview // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32, N 15. L15S01.
9. Trambarulo R., Ghosh S.N., Burrus C.A., Jr., Gordy W. The molecular structure, dipole moment, and g factor of ozone from its microwave spectrum // J. Chem. Phys. 1953. V. 21, N 5. P. 851–855.
10. Hughes R.H. Structure of ozone from the microwave spectrum between 9000 and 45000 Mc // J. Chem. Phys. 1956. V. 24, N 1. P. 131–138.
11. Trajmar S., McCaa D.J. The ( $\nu_1 + \nu_3$ ) combination band of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1964. V. 14, N 1–4. P. 244–249.



12. Xie D., Guo H., Peterson K.A. Accurate *ab initio* near-equilibrium potential energy and dipole moment functions of the ground electronic state of ozone // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 19. P. 8378–8386.
13. Sulakshina O.N., Borkov Yu., Tyuterev V.I.G., Barbe A. Third-order derivatives of the dipole moment function for the ozone molecule // J. Chem. Phys. 2000. V. 113, N 23. P. 10572–10582.
14. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M. Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared. Boston: Academic Press, 1990. 600 p.
15. Михайленко С.Н., Барб А., Тютерева В.Г., Шушеру А. ИК-спектры высокого разрешения молекулы озона // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12, № 9. С. 803–818.
16. Rothman L.S., Barbe A., Benner D.C., Brown L.R., Camy-Peyret C., Carleer M.R., Chance K., Clerbaux C., Dana V., Devi V.M., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Jucks K.W., Lafferty W.J., Mandin J.-Y., Massie S.T., Nemtchinov V., Newham D.A., Perrin A., Rinsland C.P., Schroeder J., Smith K.M., Smith M.A.H., Tang K., Toth R.A., Vander Auwera J., Varanasi P., Yoshino K. The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition of 2000 including updates through 2001 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2003. V. 82, N 1. P. 5–44.
17. Rinsland C.P., Flaud J.-M., Perrin A., Birk M., Wagner G., Goldman A., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Smith M.A.H., Devi V.M., Benner D.C., Schreier F., Chance K.V., Orphal J., Stephen T.M. Spectroscopic parameters for ozone and its isotopes: Recent measurements, outstanding issues, and prospects for improvements to HITRAN // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2003. V. 82, N 2–4. P. 207–218.
18. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., Janssen C., Tashkun S., Kochanov R., Gamache R., Orphal J. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: High-resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 172–190.
19. Clough S.A., Kneizys F.X. Coriolis interaction in the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  fundamentals of ozone // J. Chem. Phys. 1966. V. 44, N 5. P. 1855–1861.
20. Snyder L.E., Edwards T.H. Simultaneous analysis of the (110) and (011) states of hydrogen sulfide // J. Mol. Spectrosc. 1969. V. 31, N 3. P. 347–361.
21. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // J. Chem. Phys. 1967. V. 46, N 5. P. 1935–1949.
22. Перевалов В.И., Тютерева В.Г. Модель с однозначно восстанавливаемыми параметрами для совместной обработки двух резонирующих колебательных состояний. Ангармонические резонансы // Изв. вузов. Физ. 1982. № 2. С. 108–112.
23. Перевалов В.И., Тютерева В.Г. Эффективный центробежный гамильтониан с эмпирически восстанавливаемыми параметрами в случае резонансов Корюлиса в молекулах типа асимметричного волчка // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52, вып. 4. С. 644–650.
24. Plateaux J.J., Barbe A., Delahaque A. Reims high resolution Fourier transform spectrometer. Data reduction for ozone // Spectrochim. Acta. Part A. 1995. V. 51, N 7. P. 1153–1169.
25. Barbe A. High resolution infrared spectroscopy of ozone: A support for atmospheric observations // Вычисл. технол. 2002. Т. 7, спец. вып. С. 12–23.
26. Thomas X., Von Der Heyden P., De Backer-Barilly M.-R., Bourgeois M.-T., Barbe A. Infrared absolute intensities of ozone in the 10 and 5  $\mu\text{m}$  spectral range: New investigations // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2010. V. 111, N 9. P. 1080–1088.
27. Colmont J.-M., Bakri B., Demaison J., Mader H., Wilaert F., Tyuterev V.I.G., Barbe A. Microwave Fourier transform, millimeterwave, and submillimeterwave spectra of ozone in its vibrational ground state // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233, N 2. P. 293–296.
28. Gille J.C., Russell J.M. The Limb Infrared Monitor of the Stratosphere: Experiment description, performance, and results // J. Geophys. Res. D. 1984. V. 89, N 4. P. 5125–5140.
29. Goldman A., Murcray F.J., Murcray D.G., Kosters J.J., Rinsland C.P., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Barbe A. Isotopic abundances of stratospheric ozone from balloon-borne high-resolution infrared solar spectra // J. Geophys. Res. D. 1989. V. 94, N 6. P. 8467–8473.
30. Smith M.A.H., Devi V.M., Benner D.C., Rinsland C.P. Absolute intensities of  $^{16}\text{O}_3$  lines in the 9–11  $\mu\text{m}$  region // J. Geophys. Res. D. 2001. V. 106, N 9. P. 9909–9921.
31. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A. Absolute intensities of the 10- $\mu\text{m}$  bands of  $^{16}\text{O}_3$  // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205, N 1. P. 43–53.
32. Claveau C., Camy-Peyret C., Valentin A., Flaud J.-M. Absolute intensities of the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}_3$  // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 206, N 2. P. 115–125.
33. Wagner G., Birk M., Schreier F., Flaud J.-M. Spectroscopic database for ozone in the fundamental spectral regions // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107, N 22. 4626 (18 p).
34. Flaud J.-M., Wagner G., Birk M., Camy-Peyret C., Claveau C., De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Piccolo C. Ozone absorption around 10  $\mu\text{m}$  // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108, N 9. 4269 (3 p).
35. Smith M.A.H., Devi V.M., Benner D.C. The quest for ozone intensities in the 9–11  $\mu\text{m}$  region: A retrospective // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 11. P. 825–828.
36. Фло Ж.-М., Пикколо К., Карли Б., Перра А., Кудер Л.Х., Теффо Ж.Л., Браун Л.Р. Параметры молекулярных линий для эксперимента MIPAS (Интерферометр Майкельсона для пассивного зондирования атмосферы) // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 3. С. 194–205.
37. Barbe A., Plateaux J.J., Bouazza S., Sulakshina O.N., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. Experimental and theoretical study of absolute intensities of ozone spectral lines in the range 1850–2300  $\text{cm}^{-1}$  // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52, N 3–4. P. 341–355.
38. Goldman A., Barbe A., Tyuterev V.I.G., De Backer-Barilly M.-R., Hannigan J.W., Coffey M.T., Rinsland C.P., Blatherwick R.D. Identification of enhanced absorption by  $^{16}\text{O}_3$  lines around 5  $\mu\text{m}$  in high-resolution FTIR solar spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 96, N 2. P. 241–250.
39. Барб А., Тютерева В.Г. Неопубликованные результаты. Частное сообщение. 2013.
40. Babikov Y.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. S&MPO – An information system for ozone spectroscopy on the WEB // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. V. 145. P. 169–196.
41. Snider D.E., Shaw J.H. Upper state rotational constants for the ( $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ ) combination band of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 44, N 2. P. 400–402.



42. Barbe A., Secroun C., Goldman A., Gillis J.R. Analysis of the  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$  band of  $^{16}\text{O}_3$  // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 100, N 2. P. 377–381.
43. Camy-Peyret C., Flaud J.M., Smith M.A.H., Rinsland C.P., Devi V.M., Plateaux J.J., Barbe A. The 3.3- $\mu\text{m}$  bands of ozone: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 141, N 2. P. 134–144.
44. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Devi V.M., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Barbe A. The 3.6- $\mu\text{m}$  bands of ozone: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 139, N 1. P. 171–181.
45. Mikhaïlenko S.N., Barbe A., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G. New analysis of  $2\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ , and  $\nu_2 + 2\nu_3$  bands of ozone in the 2600–2900  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 196, N 1. P. 93–101.
46. Mikhaïlenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G. Extended analysis of line positions and intensities of ozone bands in the 2900–3400  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 215, N 1. P. 29–41.
47. Mikhaïlenko S.N., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G. Update of line parameters of ozone in the 2590–2900  $\text{cm}^{-1}$  region // Appl. Opt. 2008. V. 47, N 25. P. 4612–4618.
48. Barbe A., De Backer M.-R., Starikova E., Tashkun S.A., Thomas X., Tyuterev V.I.G. FTS high resolution spectra of  $^{16}\text{O}_3$  in 3500 and 5500  $\text{cm}^{-1}$  regions. First example of new theoretical modelling for a polyad of strongly coupled states // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113, N 11. P. 829–839.
49. Bouazza S., Barbe A., Mikhaïlenko S.N., Plateaux J.J. Line positions and intensities of the  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  and  $2\nu_2 + 2\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}_3$  // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 166, N 2. P. 365–371.
50. Mikhaïlenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Regalia L., Plateaux J.J. Line positions and intensities of the  $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ ,  $\nu_2 + 4\nu_3$  and  $3\nu_1 + 2\nu_2$  bands of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180, N 2. P. 227–235.
51. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G. First observation of the  $3\nu_1 + 2\nu_3 - \nu_3$  band of  $^{16}\text{O}_3$ : problem of consistency between cold and hot band intensities // Mol. Phys. 2004. V. 102, N 16–17. P. 1707–1716.
52. Barbe A., Sulakhshina O.N., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G., Bouazza S. Line positions and intensities of the  $3\nu_1 + \nu_3$  band of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 175, N 2. P. 296–302.
53. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. The  $3\nu_3 + 2\nu_2$  band of ozone: Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 162, N 2. P. 335–341.
54. Sulakhshina O.N., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G. Analysis of the 4300  $\text{cm}^{-1}$  region of ozone: Interactions between 122 and 023 states // Proc. SPIE. 2007. V. 6580. P. 658004.
55. Barbe A., Михайленко С.Н. Холодные и горячие полосы состояний (023)/(122)/(400) молекулы озона // Труды XX Междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». 2014. С. А124–А127.
56. Barbe A., Chichery A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Mikhaïlenko S.N. Infrared high-resolution spectra of ozone in the range 5500–5570  $\text{cm}^{-1}$ : Analysis of  $\nu_2 + 5\nu_3$  and  $\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_3$  bands // J. Phys. B. 1998. V. 31, N 11. P. 2559–2569.
57. Barbe A., Chichery A. The  $2\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$  band of  $^{16}\text{O}_3$ : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 192, N 1. P. 102–110.
58. Barbe A., Chichery A., Tyuterev V.I.G., Plateaux J.J. Analysis of high resolution measurements of the  $\nu_1 + 5\nu_3$  band of ozone: Coriolis interactions with the  $6\nu_3$  and  $3\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$  bands // Mol. Phys. 1998. V. 94, N 5. P. 751–757.
59. Wenz H., Demtröder W., Flaud J.-M. Highly sensitive absorption spectroscopy of ozone molecule around 1.5  $\mu\text{m}$  // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 209, N 2. P. 267–277.
60. Morville J., Romanini D., Kachanov A.A., Chenevier M. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy // Appl. Phys. B. 2004. V. 78, N 3–4. P. 465–476.
61. Campargue A., Kassi S., Romanini D., Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G. CW-cavity ring down spectroscopy of the ozone molecule in the 6625–6830  $\text{cm}^{-1}$  region // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 240, N 1. P. 1–13.
62. Campargue A., De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Kassi S. The near infrared spectrum of ozone by CW-cavity ring down spectroscopy between 5850 and 7000  $\text{cm}^{-1}$ : New observations and exhaustive review // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10, N 20. P. 2925–2946.
63. Depannemaecker J.C., Bellet J. Rotational spectra of  $^{16}\text{O}_3$  and of the five  $^{18}\text{O}$  isotopic species // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 66, N 1. P. 106–120.
64. Depannemaecker M.J.C., Dutelage B., Bellet M.J. Systematic calculations of rotational spectra of normal and substituted ( $^{18}\text{O}$  in place of  $^{16}\text{O}$ ) ozone molecules // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1977. V. 17, N 4. P. 519–530.
65. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118, N 2. P. 334–344.
66. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The hybrid-type bands  $\nu_1$  and  $\nu_3$  of  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118, N 2. P. 345–354.
67. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., N'Gom A., Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The  $\nu_2$  bands of  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 133, N 1. P. 217–223.
68. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., N'Gom A., Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The  $\nu_1 + \nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : Line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 165, N 2. P. 464–469.
69. Arlander D.W., Barbe A., Bourgeois M.T., Hamdouni A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Demoulin Ph. The identification of  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  ozone isotopes in high resolution ground-based FTIR spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52, N 3–4. P. 267–271.
70. Goldman A., Schoenfeld W.G., Stephen T.M., Murracay F.J., Rinsland C.P., Barbe A., Hamdouni A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Isotopic ozone in the 5  $\mu\text{m}$  region from high resolution balloon-borne and ground-based FTIR solar spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 59, N 3–5. P. 231–244.
71. Де Беккер-Барилли М.Р., Барб А., Тютерев В.И. Инфракрасный спектр  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  в районе 5 мкм. Центры и интенсивности линий и атмосферные приложения // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 3. С. 206–211.
72. Chichery A., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. High resolution IR spectra of  $^{18}\text{O}$ -enriched ozone: Band centers of  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  // J. Mol. Spectrosc. 2001. V. 205, N 2. P. 347–349.
73. Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. Observations of infrared bands of

- asymmetrical ozone isotopologues  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  // *Appl. Opt.* 2003. V. 42, N 25. P. 5136–5139.
74. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Chichery A., Bourgeois M.T. High resolution infrared spectra of the  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  ozone isotopomer in the range 900–5000  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2002. V. 216, N 2. P. 454–464.
  75. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G., Chichery A. The  $5\nu_3$  bands of  $^{18}\text{O}$  enriched ozone: Line positions of  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  // *Mol. Phys.* 2002. V. 100, N 22. P. 3499–3506.
  76. Барб А. Неопубликованные результаты. Частное сообщение. 2014.
  77. Barbe A., De Backer M.-R., Starikova E., Thomas X., Tyuterev V.I.G. Analyses of FT spectra of  $\text{C}_{2v}$  ozone isotopologues in the 4500–5700  $\text{cm}^{-1}$  region:  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}_3$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 149. P. 51–63.
  78. Mondelain D., Campargue A., Kassi S., Barbe A., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G. The CW-CRDS spectra of the  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  isotopologues of ozone between 5990 and 6340  $\text{cm}^{-1}$ . Part 1:  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 116. P. 49–66.
  79. Starikova E., Barbe A., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G. The CW-CRDS spectra of the  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  isotopologues of ozone between 5930 and 6340  $\text{cm}^{-1}$ . Part 2:  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 119. P. 104–113.
  80. Colmont J.M., Drean P. Microwave spectra of all  $^{17}\text{O}$ -monosubstituted ozones // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 169, N 1. P. 190–200.
  81. Cohen E.A., Hillig K.W., II, Pickett H.M. The rotational spectra, hyperfine interactions, and  $^{17}\text{O}$  magnetic shielding of  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ , and  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  // *J. Mol. Structure.* 1995. V. 352–353. P. 273–282.
  82. Butcher R.J., Saubamea B., Chardonnet Ch. Carbon dioxide laser saturation spectroscopy and the hyperfine structure of monosubstituted ozone  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 188, N 2. P. 142–147.
  83. Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. The  $\nu_2$  bands of  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ : Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V. 149, N 2. P. 474–486.
  84. Heyart M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M. The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ : Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156, N 1. P. 210–216.
  85. Heyart M., Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M. The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ : Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 157, N 2. P. 524–531.
  86. Rinsland C.P., Flaud J.-M., Goldman A., Perrin A., Camy-Peyret C., Smith M.A.H., Devi V.M., Benner D.C., Barbe A., Stephen T.M., Murcray F.J. Spectroscopic parameters for ozone and its isotopes: Current status, prospects for improvement, and the identification of  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  lines in infrared ground-based and stratospheric solar absorption spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 60, N 5. P. 803–814.
  87. Perrin A., Flaud J.-M., Keller F., Smith M.A.H., Rinsland C.P., Devi V.M., Benner D.C., Stephen T.M., Goldman A. The  $\nu_1 + \nu_3$  bands of the  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  isotopomers of ozone // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 207, N 1. P. 54–59.
  88. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Barbe A., Secroun C., Jouve P. Line positions and intensities for the  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$  and  $2\nu_1$  bands of ozone // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80, N 1. P. 185–199.
  89. Goldman A., Rinsland C.P., Perrin A., Flaud J.-M., Barbe A., Camy-Peyret C., Coffey M.T., Mankin W.G., Hannigan J.W., Stephen T.M., Devi V.M., Smith M.A.H. Weak ozone isotopic absorption in the 5  $\mu\text{m}$  region from high resolution FTIR solar spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2002. V. 74, N 1. P. 133–138.
  90. Wugt Larsen R., Larsen N.W., Nicolaisen F.M., Sorensen G.O., Beukes J.A. Measurements of  $^{18}\text{O}$ -enriched ozone isotopomer abundances using high-resolution Fourier transform far-IR spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 200, N 2. P. 235–247.
  91. Perrin A., Vasserot A.M., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M. The  $\nu_2$  bands of  $^{18}\text{O}_3$ ,  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , and  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ : Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1990. V. 143, N 2. P. 311–317.
  92. Bourgeois M.T., Flaud J.-M., Barbe A., Régalia L., Camy-Peyret C., Plateaux J.J. The  $\nu_1 + \nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 172, N 2. P. 552–558.
  93. Flaud J.-M., Bacis R. The ozone molecule: Infrared and microwave spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1998. V. 54, N 1. P. 3–16.
  94. De Backer M.-R., Barbe A., Starikova E., Tyuterev V.I.G., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. The CW-CRDS spectra of the  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  isotopologues of ozone between 5930 and 6340  $\text{cm}^{-1}$ . Part 3.  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 127. P. 24–36.
  95. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Devi V.M., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of  $^{18}\text{O}_3$  and  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ : Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 122, N 1. P. 221–228.
  96. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // *Molecular spectroscopy: Modern research.* K. Narahari Rao (Ed.). Orlando: Academic Press, 1985. V. 3. P. 70–110.
  97. De Backer M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Bourgeois M.T. High-resolution infrared spectra of  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  ozone isotopomer in the range 900–5000  $\text{cm}^{-1}$ : Line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 2003. V. 221, N 2. P. 174–185.
  98. Starikova E., Barbe A., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. Three new bands of  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  by CW-CRDS between 6340 and 6800  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 149. P. 211–218.
  99. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Positions and intensities of the  $2\nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_3$ , and  $2\nu_1$  bands of  $^{18}\text{O}_3$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V. 150, N 1. P. 255–261.
  100. Chichery A., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Bourgeois M.T. Analysis of high-resolution spectra of  $^{18}\text{O}_3$ . 1. Spectral range 1300–3100  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 206, N 1. P. 1–13.
  101. Chichery A., Barbe A., Tyuterev V.I.G. Analysis of high-resolution spectra of  $^{18}\text{O}_3$ . 2. Spectral range 3100–4900  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 206, N 1. P. 14–26.
  102. Campargue A., Liu A.W., Kassi S., De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. CW-cavity ring down spectroscopy of  $^{18}\text{O}_3$ . Part 1: Experiment and analysis of the 6200–

- 6400  $\text{cm}^{-1}$  spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 255, N 1. P. 75–87.
103. *Starikova E., De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Campargue A., Liu A.W., Kassi S.* CRDS spectroscopy of  $^{18}\text{O}_3$ . Part 2: Analysis of six interacting bands between 5930 and 6080  $\text{cm}^{-1}$  region // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 255, N 2. P. 144–156.
  104. *Starikova E., Barbe A., Tyuterev V.I.G., De Backer-Barilly M.-R., Kassi S., Campargue A.* CRDS spectroscopy of  $^{18}\text{O}_3$ . Part 3: Analysis of the 6490–6900  $\text{cm}^{-1}$  region and overview comparison with the  $^{16}\text{O}_3$  main isotopologue // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 257, N 1. P. 40–56.
  105. *Gamache R.R., Arié E., Boursier C., Hartmann J.-M.* Pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of ozone // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1998. V. 54, N 1. P. 35–63.
  106. *Priem D., Colmont J.-M., Rohart F., Wlodarczak G., Gamache R.R.* Relaxation and lineshape of the 500.4-GHz line of ozone perturbed by  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 204, N 2. P. 204–215.
  107. *Паутиан С.Г., Соболевман И.И.* Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий // *Успехи физ. наук.* 1966. Т. 90, № 2. С. 209–236.
  108. *Ciurylo R., Szudy J.* Speed-dependent pressure broadening and shift in the soft collision approximation // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1997. V. 57, N 3. P. 411–423.
  109. *Rohart F., Wlodarczak G., Colmont J.-M., Gazzoli G., Dore L., Puzzarini C.* Galatry versus speed-dependent Voigt profiles for millimeter lines of ozone in collision with  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 251, N 1–2. P. 282–292.
  110. *Galatry L.* Simultaneous effect of Doppler and foreign gas broadening on spectral lines // *Phys. Rev.* 1961. V. 122, N 4. P. 1218–1223.
  111. *Wuigt Larsen R., Nicolaisen F.M., Surensen G.O.* Determination of self-, air-, and oxygen-broadening coefficients of pure rotational absorption lines of ozone and of their temperature dependencies // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 210, N 2. P. 259–270.
  112. *Drouin B.J., Fischer J., Gamache R.R.* Temperature dependent pressure induced lineshape of  $\text{O}_3$  rotational transitions in air // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2004. V. 83, N 1. P. 63–81.
  113. *Yamada M.M., Amano T.* Pressure broadening measurement of submillimeter-wave lines of  $\text{O}_3$  // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 95, N 2. P. 221–230.
  114. *Drouin B.J., Gamache R.R.* Temperature dependent air-broadened linewidths of ozone rotational transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 2008. V. 251, N 1–2. P. 194–202.
  115. *Guinet M., Mondelain D., Janssen C., Camy-Peyret C.* Laser spectroscopic study of ozone in the 100 ← 000 band for the SWIFT instrument // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 7–8. P. 961–972.
  116. *Claveau C.* Temperature dependence of nitrogen and oxygen broadening of the  $^{16}\text{O}_3$   $\nu_3$  band // *Mol. Phys.* 2010. V. 108, N 11. P. 1481–1490.
  117. *Claveau C.* Temperature dependence of nitrogen and oxygen broadening of the  $^{16}\text{O}_3$   $\nu_1$  band // *Mol. Phys.* 2011. V. 109, N 12. P. 1599–1606.
  118. *Robert D., Bonamy J.* Short-range force effects in semi-classical molecular line broadening calculations // *J. Phys. Paris.* 1979. V. 40, N 10. P. 923–943.
  119. *Gamache R.R., Lynch R., Neshyba S.P.* New developments in the theory of pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of  $\text{H}_2\text{O}$ : The complex Robert–Bonamy formalism // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 59, N 3–5. P. 319–335.
  120. *Стариков В.И.* Аналитическое представление для коэффициентов уширения линий поглощения озона давлением кислорода, воздуха и собственным давлением // *Оптика атмосф. и океана.* 2006. Т. 19, № 8. С. 708–712.
  121. *Стариков В.И.* Вычисление и аналитическое представление коэффициентов уширения спектральных линий озона собственным давлением и давлением воздуха // *Оптика и спектроскопия.* 2011. Т. 110, № 3. С. 374–384.
  122. *Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H., Rinsland C.P.* Air-broadening and shift coefficients of  $\text{O}_3$  lines in the  $\nu_2$  band and their temperature dependence // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182, N 2. P. 221–238.
  123. *Buldryeva J., Lavrentieva N.* Nitrogen and oxygen broadening of ozone infrared lines in the 5  $\mu\text{m}$  region: Theoretical predictions by semiclassical and semiempirical methods // *Mol. Phys.* 2009. V. 107, N 15. P. 1527–1536.
  124. *Lavrentieva N., Osipova A., Buldryeva J.* Calculations of ozone line shifting induced by  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  pressure // *Mol. Phys.* 2009. V. 107, N 19. P. 2045–2051.
  125. *Barbe A., Regalia L., Plateaux J.J., Von Der Heyden P., Thomas X.* Temperature dependence of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$  broadening coefficients of ozone // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 180, N 1. P. 175–182.
  126. *Михайленко С.Н., Бабииков Ю.Л., Тютерева В.Г., Барбе А.* Банк данных по спектроскопии озона доступный в интернете (S&MPO) // *Вычисл. технол.* 2002. Т. 7, спец. вып. С. 64–70.
  127. *Tyuterev V.I.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A.* Analytical representation for accurate potential energy function of the ozone molecule and extended vibration calculations // *Proc. XVII International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2012.* Publishing House of IAO SB RAS, 2012. P. 29–50.
  128. *Xie D., Guo H., Peterson K.A.* Accurate *ab initio* near-equilibrium potential energy and dipole moment functions of the ground electronic state of ozone // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, N 19. P. 8378–8386.
  129. *Михайленко С.Н.* Неопубликованные результаты. 2000.
  130. *Pickett H.M., Cohen E.A., Brown L.R., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi V.M., Goldman A., Barbe A., Carli B., Carlotti M.* The vibrational and rotational spectra of ozone for the (010) and (020) states // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 128, N 1. P. 151–171.
  131. *Барб А., Де Беккер-Барильи М.Р.* Неопубликованные результаты. Частное сообщение. 2002.
  132. *Barbe A., Sulakshina O.N., Plateaux J.J., Hamdoui A., Bouazza S.* High-resolution infrared spectra of ozone in the 2300–2600  $\text{cm}^{-1}$  region // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 170, N 1. P. 244–250.
  133. *Bouazza S., Mikhailenko S.N., Barbe A., Régalia L., Tyuterev V.I.G., Plateaux J.J.* The  $\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$  and  $\nu_2 + 3\nu_3$  bands of  $^{16}\text{O}_3$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 174, N 2. P. 510–519.
  134. *Barbe A., Mikhailenko S.N., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G.* First study of the  $\text{V}_2 = 3$  dyad (130)/(031) of ozone through the analysis of hot bands in the 2300–2600  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187, N 1. P. 70–74.
  135. *Barbe A., Chichery A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Mikhailenko S.N.* The  $2\nu_2$  and  $3\nu_2 - \nu_2$  bands of ozone // *Spectrochim. Acta. Part A.* 1998. V. 54, N 7. P. 1935–1945.

136. *Devi V.M., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H.* Line positions and intensities for the  $\nu_1 + \nu_2$  and  $\nu_2 + \nu_3$  band of  $^{16}\text{O}_3$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 125, N 1. P. 174–183.
137. *Barbe A., Plateaux J.J.* Analysis of the  $2\nu_1 + 2\nu_3$  band of ozone: Line positions and intensities // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1996. V. 55, N 4. P. 449–455.
138. *Barbe A., Mikhailenko S.N., Plateaux J.J.* First observation of the  $V_2 = 3$  state of ozone: The (131) state through analysis of cold and hot bands. Study of  $V_2$  behavior // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 184, N 2. P. 448–453.
139. *Барб А., Михайленко С.Н.* Неопубликованные результаты. 2007.
140. *Барб А., Михайленко С.Н.* Неопубликованные результаты. 2013.
141. *Барб А.* Неопубликованные результаты. Частное сообщение. 2011.
142. *Barbe A., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G., Mikhailenko S.N.* Analysis of high resolution measurements of the  $2\nu_1 + 3\nu_3$  band of ozone: Coriolis interaction with the  $\nu_1 + 3\nu_2 + 2\nu_3$  band // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1998. V. 59, N 3–5. P. 185–194.
143. *Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G., Kassi S., Campargue A.* Detection and analysis of new bands of  $^{16}\text{O}_3$  by CRDS between 6500 and 7300  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2011. V. 269, N 2. P. 175–186.
144. *De Backer M.-R., Barbe A., Starikova E., Tyuterev V.I.G., Kassi S., Campargue A.* Detection and analysis of four new bands in CRDS  $^{16}\text{O}_3$  spectra between 7300 and 7600  $\text{cm}^{-1}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 2012. V. 272, N 1. P. 43–50.
145. *Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G.* GIP: A program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // *SPIE Proc. Series.* 1994. V. 2205. P. 188–191.
146. *Михайленко С.Н., Бабиков Ю.Л., Головки В.Ф.* Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // *Оптика атмосфер. и океана.* 2005. Т. 18, № 9. С. 765–776.
147. *Михайленко С.Н., Ташкун С.А., Бабиков Ю.Л., Головки В.Ф., Тютерева В.Г.* Прямая спектроскопическая задача в рамках ИВС «Спектроскопия атмосферных газов» // *Оптика атмосфер. и океана.* 2004. Т. 17, № 11. С. 927–938.
148. *Perrin A., Flaud J.-M., Valentin A., Camy-Peyret C., Gbaguidi N., N'Gnom A.* The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of the  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$  isotopomer of ozone // *J. Mol. Structure.* 2000. V. 517–518. P. 157–164.
149. *Perrin A., Flaud J.-M., Valentin A., Camy-Peyret C., Gbaguidi N.* The  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands of the  $^{17}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  isotopomer of ozone // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 200, N 2. P. 248–252.
150. *Фирсов К.М., Мицель А.А., Науменко О.В., Чеснокова Т.Ю.* Влияние погрешностей параметризации и спектроскопической информации на точность расчета уходящей тепловой радиации в каналах радиометра HIRS // *Оптика атмосфер. и океана.* 1998. Т. 11, № 10. С. 1079–1090.
151. *Катаев М.Ю., Никитин А.В., Бойченко И.В., Михайленко С.Н., Суханов А.Я.* Влияние спектроскопической погрешности на решение задачи восстановления концентрации метана // *Оптика атмосфер. и океана.* 2008. Т. 21, № 1. С. 13–18.
152. *Чеснокова Т.Ю., Воронина Ю.В.* Влияние качества спектроскопической информации на моделирование нисходящих потоков солнечного излучения в УФ-диапазоне // *Оптика атмосфер. и океана.* 2008. Т. 21, № 7. С. 577–581.
153. *Чеснокова Т.Ю.* Спектроскопические факторы, влияющие на точность моделирования атмосферного радиационного переноса в полосах поглощения метана в ближнем ИК-диапазоне // *Оптика атмосфер. и океана.* 2013. Т. 26, № 5. С. 398–407.
154. *Dufour D.G., Drimmond J.R., McElroy C.T., Midwinter C., Bernath P.F., Walker K.A., Evans W.F.J., Puckrin E., Nowlan C.* Intercomparison of simultaneously obtained infrared (4.8  $\mu\text{m}$ ) and visible (515–715 nm) ozone spectra using ACE-FTS and MAESTRO // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109, N 39. P. 8760–8764.
155. *Picquet-Varrault B., Orphal J., Doussin J.-F., Carlier P., Flaud J.-M.* Laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10  $\mu\text{m}$ ) and ultraviolet (300–350 nm) spectral regions // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109, N 6. P. 1008–1014.
156. *Gratien A., Picquet-Varrault B., Orphal J., Doussin J.-F., Carlier P., Flaud J.-M.* New laboratory intercomparison of the ozone absorption coefficients in the mid-infrared (10  $\mu\text{m}$ ) and ultraviolet (300–350 nm) spectral regions // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114, N 37. P. 10045–10048.
157. *Tran H., Rohart F., Boone C., Eremenko M., Hase F., Bernath P., Hartmann J.-M.* Non-Voigt line-shape effects on retrievals of atmospheric ozone: collisionally isolated lines // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010. V. 111, N 12–13. P. 2012–2020.
158. *Tran H., Picquet-Varrault B., Boursier C., Viatte C., Eremenko M., Hase F., Hartmann J.-M.* Non-Voigt line-shape effects on retrievals of atmospheric ozone: line-mixing effects // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2011. V. 112, N 14. P. 2287–2295.

**S.N. Mikhailenko. Studies of IR absorption ozone spectra between 2000 and 2015.**

An overview of studies on the high-resolution vibration-rotation absorption spectra of ozone molecule and its isotopologues which made after 2000 is presented. The characteristic of the modern lists of the ozone line parameters in spectroscopic databases HITRAN, GEISA and S&MPO is done. The accuracy of the spectral line parameters (centers, intensities, and half-widths) received to date is analyzed in the paper.

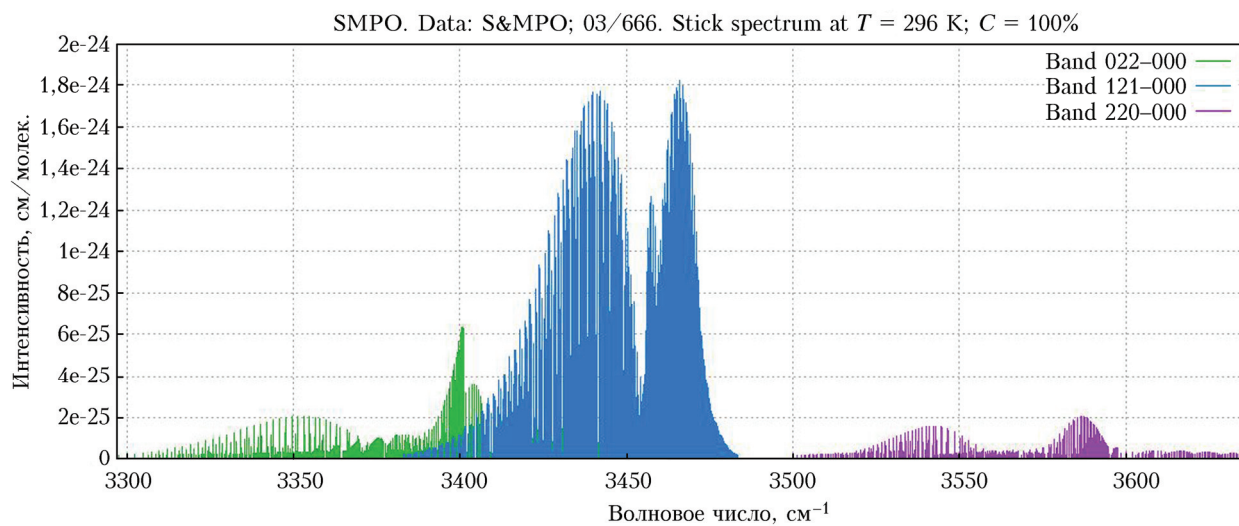


Рис. 2. Основные полосы поглощения в диапазоне второй триады взаимодействующих состояний:  $2\nu_2 + 2\nu_3$  ( $3380$  см<sup>-1</sup>),  $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$  ( $3455$  см<sup>-1</sup>) и  $2\nu_1 + 2\nu_2$  ( $3570$  см<sup>-1</sup>). Здесь и далее:  $T$  – температура;  $C$  – концентрация

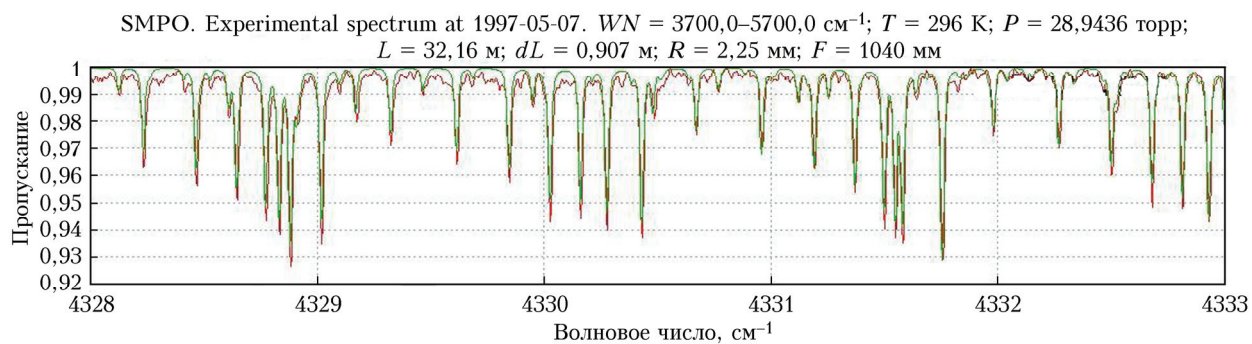


Рис. 3. Сравнение экспериментального спектра поглощения молекулы  $^{16}\text{O}_3$  (красная линия) [50] с расчетным (зеленая) около  $4330$  см<sup>-1</sup> по данным S&MPO [40]. Здесь и далее:  $WN$  – спектральный диапазон;  $dL$  – разность хода;  $R$  – входная апертура спектрометра;  $F$  – фокусное расстояние

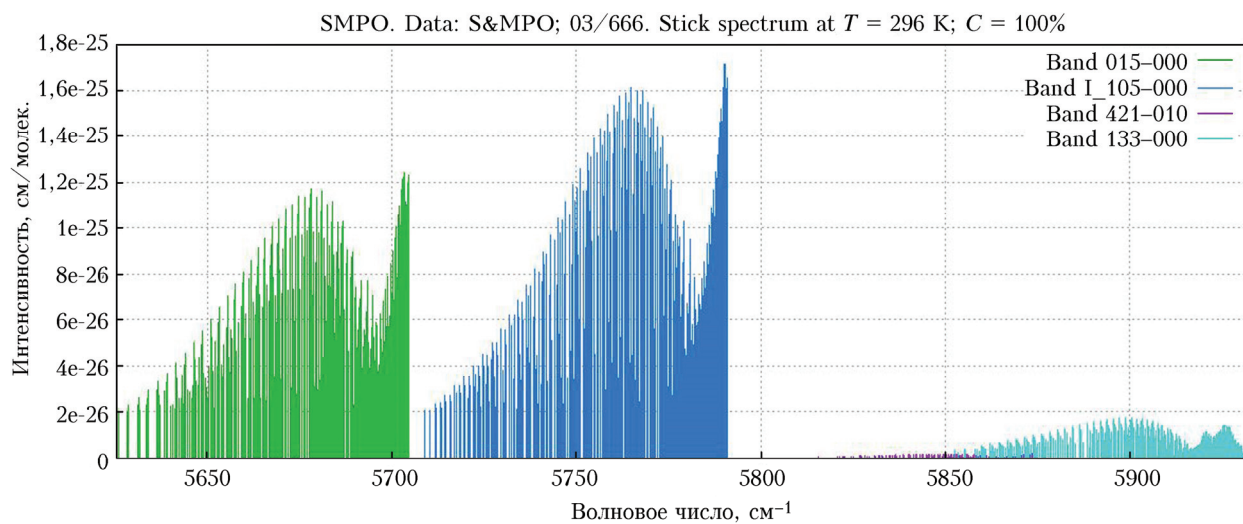


Рис. 4. Спектр поглощения молекулы  $^{16}\text{O}_3$  около  $5800 \text{ см}^{-1}$

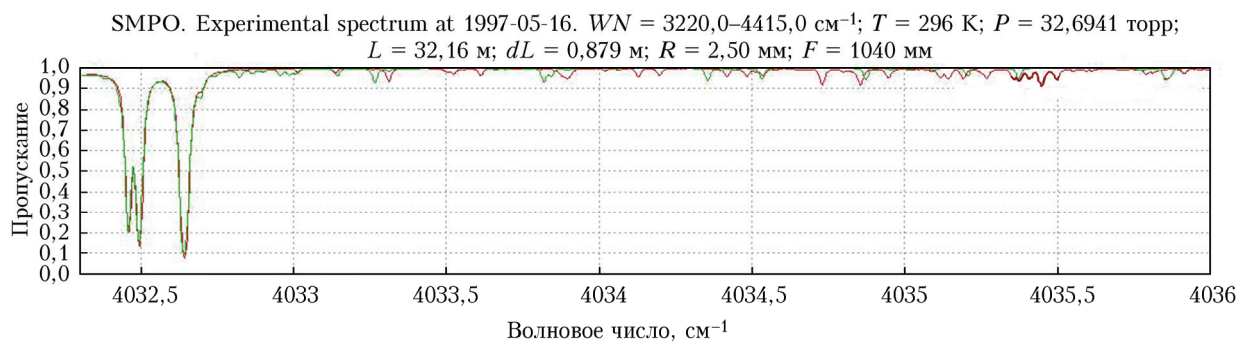


Рис. 6. Сравнение экспериментального (красная линия) [50] и расчетного, по данным HITRAN [5], (зеленая) спектров поглощения озона около  $4034 \text{ см}^{-1}$