

С.Н. Михайленко¹, А. Барб², Вл.Г. Тютерев², А. Шишери²

ИК-СПЕКТРЫ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОЗОНА

¹ Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск, Россия² Университет Шампань-Арденн, Франция

Поступила в редакцию 8.07.99 г.

Суммированы исследования по инфракрасным спектрам поглощения основной изотопической модификации молекулы озона от микроволнового диапазона до 5800 см^{-1} . Наибольшее внимание уделено работам последних лет, результаты которых еще не вошли в спектроскопические банки данных, таких как GEISA и HITRAN. Эти работы касаются в основном исследования полос поглощения в диапазоне выше 3500 см^{-1} и слабых полос в различных участках спектра. Дано описание всех полос с суммарным изменением колебательного числа $\Delta v = 5$ и 6 , исследованных к настоящему времени.

Введение

Озон является одним из важнейших компонентов земной атмосферы и в значительной степени определяет характер поглощения солнечной радиации в атмосфере. Сильно поглощая радиацию в различных участках спектра, наиболее интенсивно – с длиной волны менее 2900 \AA , озон защищает все живое на Земле от избытка ультрафиолетового излучения. Существование озона было открыто в 1785 г. голландским физиком М. Ван Марумом по характерному запаху и окислительным свойствам воздуха при пропускании через него электрической искры. В 1840 г. озон был получен Шонбенем, а в последующие 50 лет были обнаружены его основные полосы поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Потребовалось почти сто лет после получения озона, чтобы осознать, какую роль этот газ играет в атмосферных процессах, в том числе и при формировании климата. Первая конференция по атмосферному озону состоялась в 1929 г. в Париже. В настоящее время «озоновая» тематика занимает значительное место на всех конференциях, посвященных проблемам атмосферы и климата. Одна из причин интереса к атмосферному озону в последние годы – проблема «озоновых дыр» – разрушение озонового слоя под воздействием факторов антропогенного характера. Основная масса озона в атмосфере находится в слое на высотах от 10 до 50 км.

Среди различных методов исследования озона существенное место занимают спектроскопические. Отметим два обзора в отечественной литературе, посвященные этой проблематике. В работе С.В. Иванова и В.Я. Панченко [1] рассматривается история развития инфракрасной (ИК) и микроволновой (МВ) спектроскопии озона с середины XIX в. до начала 90-х гг. XX в. Обзор И.М. Сизовой [2] содержит сведения об электронных спектрах поглощения и структуре электронных состояний озона (суммированы исследования до 1991 г.). В обеих работах отмечалось отсутствие систематических данных по тонкой структуре ИК-спектров в области выше 3500 см^{-1} . Спектры в этой области связаны с переходами на высоковозбужденные колебательные состояния. В настоящей статье мы попытаемся в систематическом виде изложить результаты оригинальных работ по исследованию ИК-спектров озона высокого разрешения в области $3500\text{--}5800\text{ см}^{-1}$.

Особенности ИК-спектра озона

Молекула озона является изогнутой трехатомной молекулой, состоящей из атомов кислорода. Экспериментально наблюдаемые колебательно-вращательные спектры озона относятся к так называемой открытой конфигурации молекулы [2]. Среди изотопических модификаций озона имеются как симметричные молекулы ($^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и т.д.), так и молекулы, обладающие несимметричной равновесной конфигурацией ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ и т.д.). Симметричные изотопические модификации открытой конфигурации озона относятся к точечной группе C_{2v} , а несимметричные – к точечной группе C_s . Наиболее распространенной в естественных условиях является модификация озона $^{16}\text{O}_3$ (99,2%) – основная изотопическая модификация. В нашей статье далее везде, где не оговорено специально, идет речь исключительно о молекуле $^{16}\text{O}_3$ и ее спектре поглощения в инфракрасной области, обусловленном переходами между колебательно-вращательными (КВ) уровнями энергии основного электронного состояния.

В открытой конфигурации молекула является асимметричным волчком. Колебательно-вращательные уровни энергии этой молекулы характеризуются тремя колебательными ($\nu_1\nu_2\nu_3$) и тремя вращательными J, K_a, K_c числами. Для точечной группы C_{2v} симметрия колебательных уровней однозначно определяется четностью числа ν_3 . Колебательные полосы с нечетным значением $\Delta\nu_3$ принято называть полосами типа А ($\nu_3, \nu_1 + \nu_3, \nu_2 + \nu_3, 3\nu_3$ и т.д.). Полосы с четным значением $\Delta\nu_3$ называют полосами типа В ($\nu_1, \nu_2, 2\nu_2, 2\nu_3$ и т.д.). Статистические веса g_i колебательно-вращательных уровней $^{16}\text{O}_3$ равны 0 и 1 для типов симметрии B_1, B_2 и A_1, A_2 соответственно (для стандартного выбора осей [1]). Это приводит к тому, что в спектре наблюдаются только переходы типа $A_1 \longleftrightarrow A_2$. Приближенные соотношения для частот нормальных колебаний (рис. 1) имеют вид

$$\omega_1 \approx \omega_3 \quad (1a)$$

и

$$\omega_1 + \omega_3 \approx 3\omega_2. \quad (16)$$

В силу этого многие колебательные уровни отстоят друг от друга на достаточно малом расстоянии (в энергетической шкале) и соответствующие колебательно-вращательные состояния оказываются взаимодействующими. Стандартным методом учета этих взаимодействий является построение эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов для полиад взаимодействующих состояний. Чаще всего в полиады объединяют группу состояний с фиксированным значением числа v_2 и удовлетворяющих условию

$$v_1 + v_3 = \text{const.} \quad (2)$$

Сформированные таким образом группы состояний, строящиеся лишь с учетом соотношения (1а), можно назвать «валентными полиадами». Таким образом, основное колебательное состояние (000) и состояния (010) и (020) можно рассматривать как изолированные (рис. 2,б). Первыми группами взаимодействующих состояний являются диады $\{(100), (001)\}$ и $\{(110), (011)\}$, в которых состояния связаны резонансом Кориолиса. Затем следуют триады $\{(200), (101), (002)\}$ и $\{(210), (111), (012)\}$. Взаимодействие между состояниями (200) и (002), (210) и (012) носит название резонанса Дарлингга–Деннисона. Этот подход дает возможность описать с высокой точностью вращательную структуру нижних колебательных состояний [3–10].

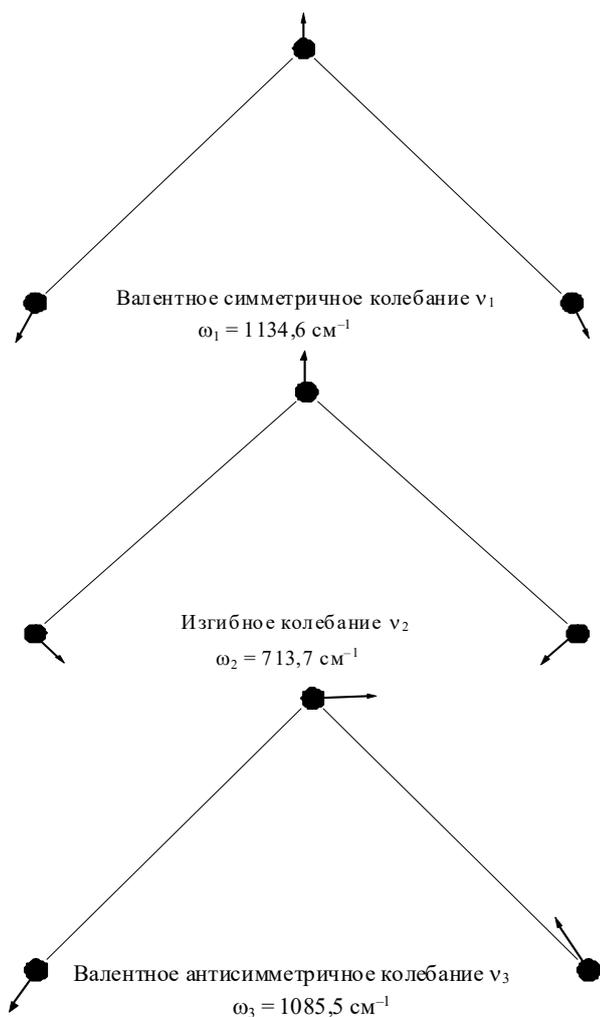


Рис. 1. Моды нормальных колебаний и гармонические частоты молекулы $^{16}\text{O}_3$

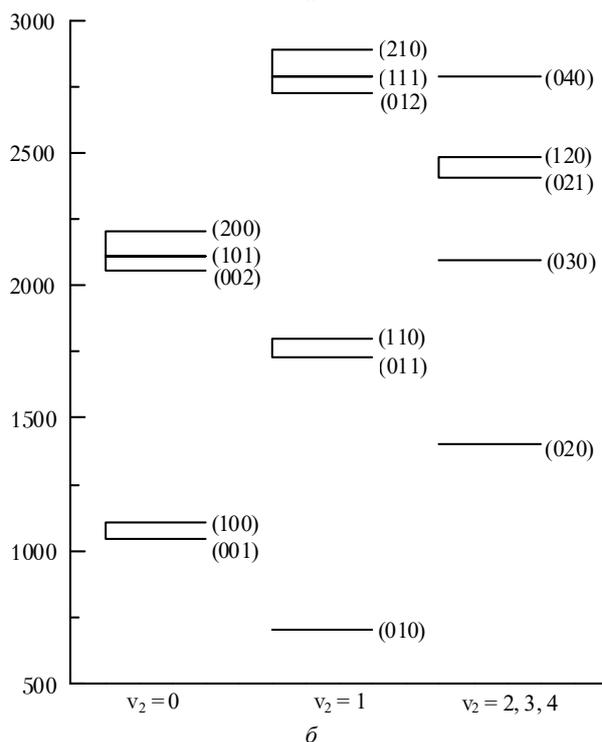
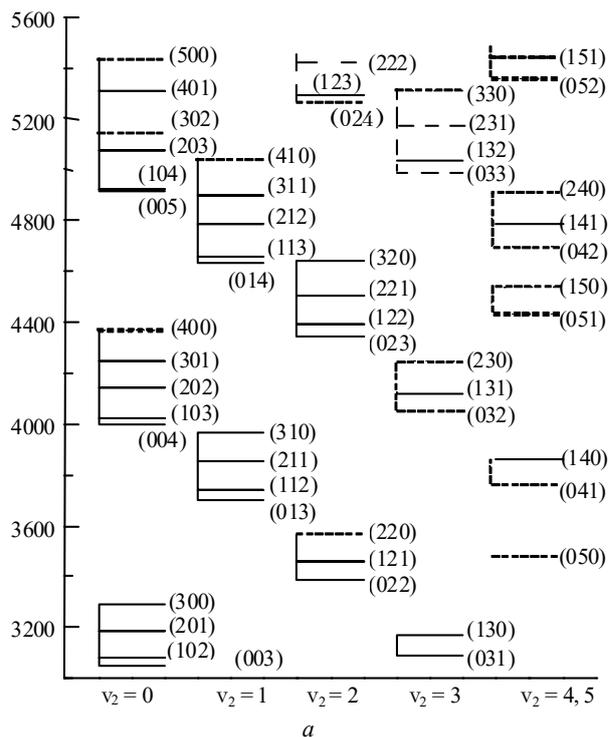


Рис. 2. Диаграмма колебательных уровней энергии молекулы $^{16}\text{O}_3$ в области энергий: от 500 до 3000 cm^{-1} (б); от 3000 до 5600 cm^{-1} (а)

Поскольку озон является тяжелой молекулой, а разница в частотах колебаний не слишком велика ($\approx 60 \text{ cm}^{-1}$ для ω_1 и ω_3), то это приводит к тому, что колебательно-вращательные уровни лежат достаточно плотно и их деление на полиады в соответствии с (2) выполняется лишь до некоторой энергии. Фактически, уже с энергии 2000 cm^{-1} начинают перекрываться полиады с различными значениями числа v_2 . Например, в работах [6, 9] указывалось на

искажение вращательной структуры состояний (101) и (201) из-за их взаимодействия с состояниями (030) и (130) соответственно. Это означает, что правило формирования полиад должно включать в себя оба соотношения для частот (1а) и (1б). При этом в одну полиаду объединяют колебательные состояния, удовлетворяющие условию

$$3\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3 = \text{const.} \quad (3)$$

В работах [11–13] для описания вращательной структуры состояний (301), (212) и (203) учитывались взаимодействия Кориолиса с состояниями (230), (141) и (132) соответственно. Подобные взаимодействия между различными колебательными состояниями возникают именно в силу наличия соотношения (1б).

Как видно из диаграммы, представленной на рис. 2,а, в области энергий выше 3600 см^{-1} вообще трудно выделить изолированную группу колебательных состояний. Из-за большой плотности колебательных состояний возникают случайные совпадения колебательных энергий различных состояний, не обусловленных соотношениями (1а) или (1б). С другой стороны, расстояния между состояниями, принадлежащими к одной полиаде, составляют 100 см^{-1} и более. Эти два обстоятельства приводят к тому, что при практической обработке спектра приходится, во-первых, ограничиваться рассмотрением части полиады, а во-вторых, включать в группу взаимодействующих состояний состояния, формально принадлежащие различным валентным полиадам [14–17].

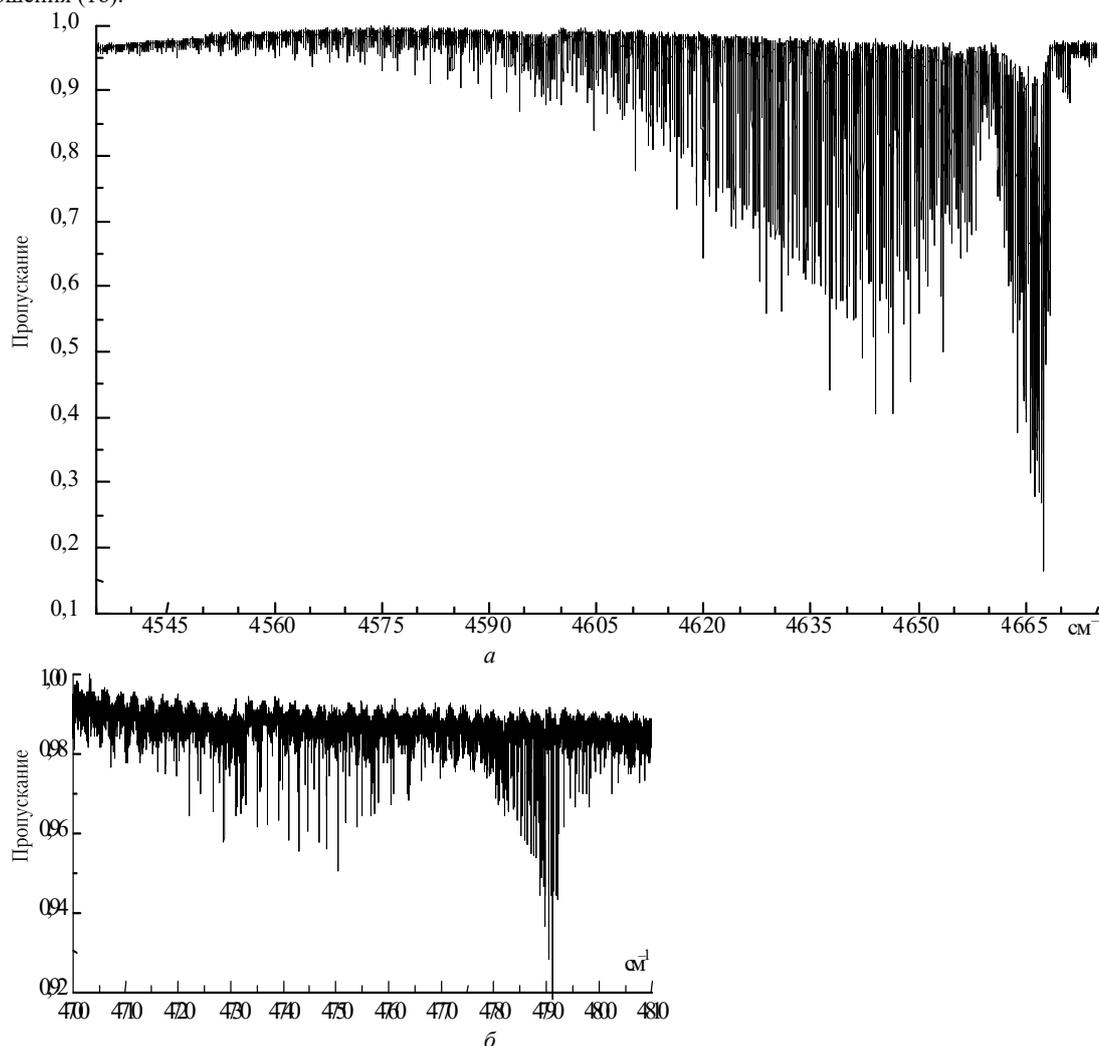


Рис. 3. Характерный вид полосы типа А. Полоса $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$ в районе 4640 см^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 37,55 \text{ торр}$, $L = 3616 \text{ см}$ (а); полосы типа В. Полоса $2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ в районе 4750 см^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 38,58 \text{ торр}$, $L = 3616 \text{ см}$ (б)

В спектре молекулы озона наиболее интенсивными являются линии, соответствующие колебательно-вращательным переходам с изменением вращательного квантового числа $\Delta K_a = 0$ и ± 1 . Вероятность переходов с $|\Delta K_a| > 1$, а значит, и интенсивность соответствующих линий для молекул типа асимметричного волчка очень сильно зависят от степени асимметрии тензора инерции молекулы [18], которую принято характеризовать параметром

$$\kappa = \left| \frac{(2B - A - C)(A - C)}{(A - C)^2} \right|,$$

где A , B и C – вращательные постоянные молекулы. Чем меньше значение κ отличается от 1, тем слабее линии с $|\Delta K_a| > 1$. Для молекулы озона значение κ превышает 0,95, поэтому линии с $|\Delta K_a| > 1$ наблюдаются только для наиболее сильных полос, таких как ν_3 , $\nu_1 + \nu_3$, ν_2 и некоторых других. Для полос в области выше 3000 см^{-1} наблюдаемыми

(в экспериментальных условиях, реализованных к настоящему времени) являются лишь линии с $\Delta K_a = 0$ и ± 1 , интенсивности которых чаще всего не превышают 10^{-24} см/мол. Отсутствие в спектре линий с $|\Delta K_a| > 1$, с одной стороны, значительно упрощает спектр и облегчает его анализ и интерпретацию, однако в то же время это ограничивает число возможных переходов, связанных с одним верхним уровнем, и зачастую делает невозможным применение метода комбинационных разностей для идентификации спектра.

Молекула озона обладает большими моментами инерции и, следовательно, ее вращательные постоянные достаточно малы. Это приводит к тому, что спектр колебательно-вращательных полос имеет большую плотность линий (до сотни линий) на одном обратном сантиметре. Особенно велика плотность линий в *R*-ветвях полос типа А (с нечетным значением Δv_3). Полосы типа А в области частот выше 3500 см^{-1} имеют ярко выраженный характерный вид. Этот вид обусловлен компактной и очень плотной *R*-ветвью с резкой границей со стороны высоких частот и достаточно протяженной *P*-ветвью, интенсивность которой падает в сторону низких частот. Типичный вид полос типа А показан на рис. 3,а. В полосах типа В достаточно трудно выделить отдельные ветви, так как они растянуты и перекрывают друг друга, как это показано на рис. 3,б. Ветви Q_P и Q_R , как правило, достаточно слабы, что объясняет провал в середине полосы. Более интенсивные края полосы соответствуют P_P , P_R - и R_P , R_R -ветвям.

Другим следствием малости вращательных постоянных и большой плотности КВ-уровней энергии является то, что максимум интенсивности полос поглощения находится в области довольно больших квантовых чисел $J \approx 30 \div 40$. Максимальные значения вращательных чисел для частот переходов, которые приходится обрабатывать, очень часто лежат в пределах $J \sim 60 \div 80$ и $K_a \sim 15 \div 25$. Несмотря на такое большое возбуждение вращения в молекуле, проявления жесткости в озоне сравнительно невелики. Это объясняет тот факт, что все данные по ИК-спектрам озона удается описывать с экспериментальной или близкой к экспериментальной точностью, используя полиномиальные разложения эффективных колебательно-вращательных операторов.

Нужно заметить, что для молекулы озона характерны межполиадные пересечения КВ-уровней даже для низколежащих полиад, которые не обусловлены соотношениями (1а) и (1б). Одним из таких примеров является резонансное взаимодействие вращательных уровней колебательных состояний (110) и (101) второй диады и первой триады. Такие взаимодействия носят, как правило, локальный характер и затрагивают небольшое число уровней. В данном случае взаимодействующими оказываются две пары уровней $J_{K_a K_c} = 41_{14 27}$, $42_{14 29}$ состояния (101) и $41_{17 25}$, $42_{17 25}$ состояния (110). Расстояние между ними равно $+0,095$ и $-0,226 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

При описании межполиадных пересечений КВ-уровней используются два различных подхода. Первый подход применим, если взаимодействие носит локальный характер и затрагивает небольшое число уровней, как в вышеприведенном примере или в случае взаимодействия состояний (201) и (130) [9]. В этом случае полиады можно описывать раздельно, отмечая лишь сам факт взаимодействия и указывая пары взаимодействующих уровней энергии. Во втором случае, когда взаимодействие затрагивает большое число уровней, приходится строить искусственную полиаду, включая в группу

взаимодействующих все рассматриваемые состояния. В этом случае очень часто взаимодействие невозможно описать одним параметром [11–13].

Спектр в области ниже 3000 см^{-1}

Результаты исследования вращательных и колебательно-вращательных спектров озона от микроволнового до среднего ИК-диапазона на сегодняшний день достаточно полно представлены в различных атласах и банках спектроскопической информации. Наиболее интенсивными полосами в указанном районе являются следующие: v_3 (центр полосы $v_0 = 9,6$ мкм, интегральная интенсивность полосы $S_V = 1,41 \cdot 10^{-17}$), $v_1 + v_3$ ($v_0 = 4,74$ мкм, $S_V = 1,24 \cdot 10^{-18}$), v_2 ($v_0 = 14,27$ мкм, $S_V = 5,92 \cdot 10^{-19}$), v_1 ($v_0 = 9,07$ мкм, $S_V = 5,40 \cdot 10^{-19}$) и $v_2 + v_3 - v_2$ ($v_0 = 9,75$ мкм, $S_V = 4,64 \cdot 10^{-19}$). Интегральные интенсивности полос S_V указаны в единицах $\text{см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

В атласе [19] представлена информация о 77 полосах трех изотопических модификаций молекулы озона $^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в области $0 - 3400 \text{ см}^{-1}$. В основном указанный атлас содержит высокоточные расчетные данные по центрам и интенсивностям линий вращательных и колебательно-вращательных переходов. Обновленные и более полные версии атласа [19] представляют собой компьютерные банки данных GEISA-97 [20] и HITRAN-98 [21]. Банк GEISA-97 включает в себя около 282000 линий ИК-переходов пяти изотопических модификаций. HITRAN-98, в диапазоне $0 - 3000 \text{ см}^{-1}$, содержит информацию о 145106 КВ-линий основной изотопической модификации озона. Данные банка GEISA-97 для основной изотопической модификации более полные по сравнению с банком HITRAN-98. Данные о четырех других изотопических модификациях ($^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) в обоих банках совпадают и покрывают диапазон от $0,2$ до 1178 см^{-1} .

Ниже приводим наиболее поздние работы, содержащие самые полные данные по отдельным полосам, попадающим в указанный диапазон, и не вошедшие в [19–21]. Практически все лабораторные спектры, о которых будет идти речь ниже, были зарегистрированы на Фурье-спектрометре в Группе молекулярной спектроскопии и атмосферы Университета Шампань-Арденн города Реймса (Франция). Описание данного спектрометра, технология регистрации спектров и восстановления параметров линий описаны в работе [22]. Из зарегистрированных на этом спектрометре спектров удается получать весьма высокоточную информацию. Относительная точность определения центров линий составляет величину $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, а абсолютная – $(4 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Ошибки в определении интенсивностей изолированных линий не превышают 5–7%. Для очень слабых линий, при поглощении в центре линии 1–2%, ошибка в интенсивности может составлять 15–20%, что для таких линий является очень хорошим показателем.

На рис. 4 в качестве примера представлен участок спектра полосы $2v_1 + v_2$ в районе 2855 см^{-1} . Верхний спектр соответствует давлению озона 11,9 торр, а нижний – давлению 20,7 торр. Оба спектра зарегистрированы при комнатной температуре и длине пути 3212 см. Спектры сдвинуты один относительно другого по вертикали для наглядности представления. На нижней кривой символом (+) отмечены линии полосы $v_1 + v_2 + v_3$. Значком (*) помечены линии горячей полосы $v_1 + 3v_3 - v_2$. Заметим, что помеченные линии имеют

интенсивности $(3\pm 5) \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$. Отношение сигнал-шум для показанных спектров равно 800.

Район 7 мкм исследовался в [7] на основе спутниковых данных. В указанной работе приводятся параметры двух полос $-2\nu_2$ и $\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$. Определение параметров моментов переходов проводилось по 27 линиям полосы $2\nu_2$ и 32 линиям полосы $\nu_1 + \nu_3 - \nu_2$. В более поздних работах [23, 24] представлены результаты анализа лабораторных спектров в этом же районе. Спектр был зарегистрирован при разрешении $0,007 \text{ см}^{-1}$ и давлении озона $P_{\text{O}_3} = 32,4 \text{ торр}$, длина пути составляла 3212 см , отноше-

ние сигнал-шум $S/N \approx 500$. Показано, что в исследуемом районе, помимо двух полос, указанных в [7], находятся линии еще двух полос $3\nu_2 - \nu_2$ и $2\nu_3 - \nu_2$. Исследование лабораторного спектра позволило уточнить информацию о двух ранее исследованных полосах и получить новую информацию о двух других полосах. Интегральные интенсивности полос в исследуемом районе имеют следующие величины: $S_I(\nu_1 + \nu_3 - \nu_2) = 9,665 \cdot 10^{-22}$, $S_I(2\nu_2) = 5,328 \cdot 10^{-22}$, $S_I(3\nu_2 - \nu_2) = 2,906 \cdot 10^{-22}$ и $S_I(2\nu_3 - \nu_2) = 1,095 \cdot 10^{-22}$ в единицах $\text{см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

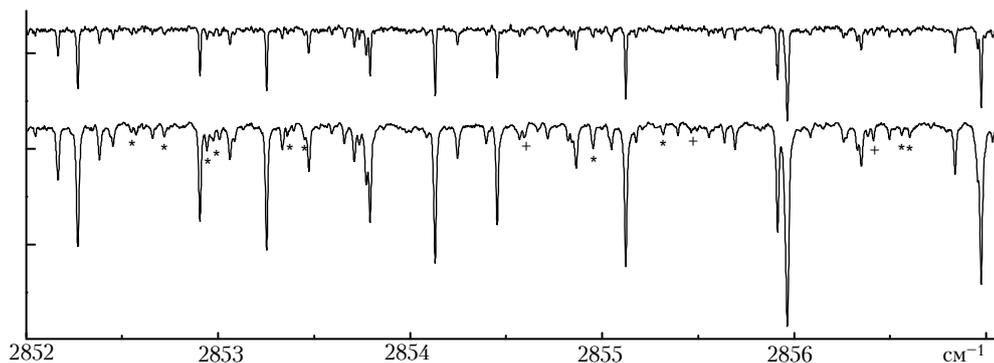


Рис. 4. Экспериментальный спектр полосы $2\nu_1 + \nu_2$ в районе 2855 см^{-1} при двух различных давлениях озона

В районе полосы $\nu_1 + \nu_3$ находится весьма слабая полоса $3\nu_2$. Анализ этой полосы чрезвычайно затруднителен, так как ее линии слишком слабы по сравнению с линиями полосы $\nu_1 + \nu_3$. Реально наблюдаемыми являются лишь линии, соответствующие переходам на вращательные уровни состояния (030), которые находятся в резонансном взаимодействии с уровнями состояния (101). Таких уровней не слишком много, и часть из них известна из анализа полосы $3\nu_2 - \nu_2$. Тем не менее наличие этого взаимодействия приводит к заметным аномалиям в положениях линий полосы $\nu_1 + \nu_3$ [6] и уменьшению интенсивностей этих линий. Заметим, что интенсивности наблюдаемых линий полосы $3\nu_2$ достаточно хорошо описываются за счет перемешивания состояний (030) и (101) в предположении, что параметры момента перехода этой полосы пренебрежимо малы.

В работе [25] представлены результаты нового анализа спектра в диапазоне $2600\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$. Поглощение озона в этом районе определяют в основном три полосы $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_2 + 2\nu_3$ и $2\nu_1 + \nu_2$. Существенно расширен и уточнен набор экспериментальных данных для центров и интенсивностей линий по сравнению с [8], значительно улучшено качество описания как частот, так и интенсивностей. Точность описания центров линий составляет $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, набор интенсивностей для 780 линий трех полос, включенных в обработку, воспроизведен с точностью до 5,5%. Рассчитан полный спектр этих полос до максимальных значений J и K_a , равных 70 и 23 соответственно. На основе полученных параметров состояний (012), (111) и (210) сделан расчет горячих полос в диапазоне $1860\text{--}2300 \text{ см}^{-1}$. Помимо уточнения характеристик исследуемых полос интересным в этой работе является попытка сделать более реалистические, по сравнению с имеющимися в литературе, оценки колебательной энергии и вращательных постоянных состояния (040). Это оказывается возможным из-за резонансного взаимодействия вращательных уровней состояния (040) с уровнями состояний (111) и (012).

Колебательные состояния $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ с $\nu_2 = 3$

До сравнительно недавнего времени ни для одного из колебательных состояний $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ с $\nu_2 = 3$ не была исследована вращательная структура уровней. Это объясняется в первую очередь чрезвычайной слабостью соответствующих полос в ИК-спектрах и тем, что все эти полосы попадают в области других, более сильных, полос. Детальный анализ слабых полос в различных участках спектра позволил получить достаточно обширную информацию о КВ-уровнях следующих состояний: (030), (130), (031) и (131).

Первым из состояний указанного типа оказалось исследованным состояние (131), колебательная энергия которого $E_V = 4122,069 \text{ см}^{-1}$ [26]. Были исследованы две полосы, образованные переходами на это состояние, – горячая полоса $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ в районе 3400 см^{-1} и холодная полоса $\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$ в районе 4100 см^{-1} . Из экспериментальных частот линий КВ-переходов было восстановлено более 160 уровней энергии с максимальными значениями вращательных чисел $J = 33$ и $K_a = 9$. Весь набор уровней энергии описывается в рамках модели изолированного состояния с точностью $0,002 \text{ см}^{-1}$ при максимальном отклонении вычисленной энергии от экспериментальной в $0,006 \text{ см}^{-1}$. Анализ интенсивностей КВ-линий позволил определить параметры моментов переходов исследуемых полос и рассчитать их интегральные интенсивности. Горячая полоса имеет интегральную интенсивность $S_I(\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2) = 7,06 \cdot 10^{-23}$ и расположена в области более сильных полос $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ и $2\nu_2 + 2\nu_3$ с интенсивностями $S_I = 74,4 \cdot 10^{-23}$ и $S_I = 15,8 \cdot 10^{-23}$ соответственно [27]. Для холодной полосы удалось оценить параметр момента перехода, она оказалась более чем в три раза слабее горячей, $S_I(\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3) = 2,23 \cdot 10^{-23}$ [26], и также находится в районе более сильной полосы $2\nu_1 + 2\nu_3$ с интенсивностью $S_I = 11,8 \cdot 10^{-23}$ [28]. Все интенсивности S_I даны в единицах $\text{см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

Как отмечалось в предыдущем разделе, в работе [23] представлены результаты анализа полосы $3\nu_2 - \nu_2$ в районе 7 мкм. Из частот переходов этой полосы было восстановлено около 180 уровней энергии состояния (030) с максимальными значениями вращательных чисел $J = 39$ и $K_a = 9$. Нужно заметить, что в силу слабости линий поглощения в этом районе и большой плотности линий точность определения верхних уровней энергии не превышает $(1 \div 2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ даже для наиболее сильных и относительно изолированных линий. Обработка полученных данных проводилась в рамках модели изолированного состояния. Это позволило достичь точности описания $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и определить колебательную энергию, вращательные постоянные и параметры центробежного искажения состояния (030). Более полный анализ состояния (030) должен проводиться в рамках резонансной модели совместно с состояниями (002), (101) и (200).

J	Состояние (130)									Состояние (031)													
	K_a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
3			*	*										*									
4	*	*	*	*	*								*	*	*								
5			*	*	*	*	*					*	*	*	*	*							
6	*		*	*	*	*	*					*	*	*	*	*	*						
7		*	*	*	*	*	*	*				*	*	*	*	*	*	*					
8	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		
9		*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
10	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
11	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
12	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
13	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*
15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*	*
16	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*	*
17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*	*
18	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*	*
19	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*	*
20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*	*
21	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*	*
22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*	*
23	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*			*
24	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*		*
25	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
26	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
27	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
28	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
29	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
30	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
31	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
32	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
33	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
34	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
35	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
36	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
37	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
38	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
39	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
40	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
41	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
42	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
43	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
44	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
45	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Рис. 5. J -, K_a -диаграмма вращательных уровней состояний (130) и (031), соответствующих экспериментальным частотам переходов

Состояния (130) и (031) исследовались в работе [29]. В диапазоне $2300\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ было найдено достаточно большое число неидентифицированных линий озона, не принадлежащих полосам $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$, которые исследовались в [10]. Эти линии были отнесены нами к горячим полосам $\nu_1 + 3\nu_2 - \nu_2$ и $3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$. Заметим, что поскольку интенсивности линий горячих полос не превышают 5–10% от интенсивностей линий холодных полос, то для уверенной интерпретации первых необходим спектр довольно высокого качества: отношение сигнал-шум не менее 500 при давлении озона 30–40 торр и длине пути 30–60 м. В [29] удалось проидентифицировать более 500 линий в указанном диапазоне. Правильность этой идентификации была подтверждена, когда в диапазоне $3060\text{--}3105 \text{ см}^{-1}$ среди очень интенсивных линий полосы $\nu_1 + 2\nu_3$ были обнаружены слабые линии полосы $3\nu_2 + \nu_3$. На рис. 5 представлена J -, K_a -диаграмма, показывающая диапазон вращательных чисел уровней состояний (130) и (031), для которых в спектре были найдены линии переходов. Такие диаграммы дают наглядное представление о степени изученности колебательных состояний.

Таким образом, были восстановлены 480 уровней энергии состояний (130) и (031) с точностью $(0,8 \div 1,5) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ и максимальными вращательными числами $J = 45$ и $K_a = 9$. Согласно полиадным схемам, следующим из соотношений (2) и (3), эти два состояния образуют диаду, связанную взаимодействием Кориолиса. Наши расчеты показывают, что для удовлетворительного описания полученного набора экспериментальных данных ($r.m.s. = 1,2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$) можно ограничиться моделью изолированных состояний. Это объясняется тем, что для уровней энергии, наблюдаемых в условиях эксперимента [29], коэффициенты смешивания не превышают 1%, в то время как максимум перемешивания волновых функций состояний соответствует квантовым числам $K_a = 17, 18$ и $J = 35\text{--}40$, достигая 35%. Наблюдаемые интенсивности полос $\nu_1 + 3\nu_2 - \nu_2$ и $3\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ достаточно хорошо воспроизводятся с использованием параметров моментов переходов полос $\nu_1 + 2\nu_2$ и $2\nu_2 + \nu_3$ [10]. По линиям полосы $3\nu_2 + \nu_3$ в диапазоне $3060\text{--}3105 \text{ см}^{-1}$ удалось оценить параметр μ_1 , соответствующий первому члену разложения эффективного момента перехода для этой полосы $\mu_1(3\nu_2 + \nu_3) = 2 \cdot 10^{-4} D$. Попытки обнаружить линии полосы $\nu_1 + 3\nu_2$ не увенчались успехом, наши оценки верхней границы для наиболее сильных линий этой полосы не превышают $3 \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

Результаты исследования вращательной структуры состояний (030), (031), (130) и (131) говорят о том, что в целом эти данные могут быть удовлетворительно описаны в приближении изолированных состояний. Это объясняется, во-первых, слабостью полос, соответствующих переходам на эти состояния, и как следствие – невысокой точностью экспериментальных данных. Во-вторых, высоковольтные вращательные состояния, которые могут находиться в резонансе, соответствуют очень слабым линиям, не наблюдаемым в настоящее время экспериментально. Исключение составляют 8 уровней состояния (030) и 4 уровня состояния (130). Эти два случая являются примером взаимодействия Кориолиса высокого порядка, обусловленного соотношением (16). Для адекватного описания этих уровней необходимо учитывать взаимодействие с состояниями (101) и (201) соответственно.

Интегральные характеристики некоторых полос, описанных в этом разделе, даны в табл. 1, где в четвер-

той графе приведено число линий с интенсивностями выше $1 \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

Ни для одного из колебательных состояний ($v_1v_2v_3$) с $v_2 > 3$ нет экспериментальной информации о вращательной структуре уровней энергии. Интегральные интенсивности как холодных, так и горячих полос, соответствующие этим состояниям, меньше $1 \cdot 10^{-23} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$, интенсивности индивидуальных линий, по-видимому, не превышают величины $(1 \div 2) \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$. В дополнение ко всему они попадают в районы других, более сильных полос. Все это делает их трудно наблюдаемыми даже при дальнейшем увеличении оптической толщи озона и повышении отношения сигнал-шум. Косвенно информацию об этих состояниях можно получить при анализе их взаимодействия с другими состояниями.

Спектр в области 3000–3600 см^{-1}

Спектр поглощения озона в указанном районе образован двумя группами полос. Первая группа – это полосы с суммарным изменением колебательных чисел $\Delta v = 3$, переходы на тетраду взаимодействующих состояний $\{(003), (102), (201), (300)\}$. Эти полосы исследовались в [9, 30]. Вторая группа полос с $\Delta v = 4$ – переходы на триаду $\{(022), (121), (220)\}$ и диаду $\{(031), (130)\}$. Указанная триада исследовалась в [27], а диада описана в предыдущем разделе. Наиболее сильной полосой района является полоса $3v_3$. Кроме указанных полос имеется несколько более слабых горячих полос, обусловленных переходами с состояния (010) на более высокие колебательные состояния.

Несмотря на то, что тетрада $\{(003), (102), (201), (300)\}$ являлась предметом исследования нескольких работ, полное описание этой группы состояний нельзя считать завершенным. В работе [9] были получены центры линий и их интенсивности трех полос $3v_3$, $v_1 + 2v_3$ и $2v_1 + v_3$ до $J = 50$ и $K_a = 16$. В работе [30] к этим данным добавилась информация о полосе $3v_1$ в диапазоне тех же вращательных чисел.

Однако максимум внутривибрационных взаимодействий лежит выше указанного диапазона чисел J и K_a . Это приводит к тому, что экстраполяция на более высокие квантовые числа дает значительные ошибки как в положении линий, так и интенсивностях. В зарегистрированных на сегодняшний день лабораторных спектрах наблюдаемыми являются линии указанных полос вплоть до $J = 70$ и $K_a = 20$.

Кроме того, как указывалось еще в [9], для части уровней состояния (201) оказывается существенным влияние состояния (130). В интервале $35 < J < 50$ для $K_a = 12$ состояние (102) взаимодействует с самым верхним состоянием (210) нижележащей триады $\{(012), (111), (210)\}$ (см. рис. 2,б). Уровни состояния (003) с $K_a = 16$ взаимодействуют с уровнями $K_a = 17$ состояния (210) при $J > 20$. Все эти взаимодействия приводят к довольно сильным аномалиям в положениях линий. Например, для полосы $v_1 + 2v_3$ возмущения в положениях линий достигают $0,1 \text{ см}^{-1}$, а для полосы $3v_3 - 0,5 \text{ см}^{-1}$.

В работе [27] были исследованы полосы $2v_2 + 2v_3$ и $v_1 + 2v_2 + v_3$, принадлежащие триаде $\{(022), (121), (220)\}$. В настоящее время остается неисследованной наиболее слабая полоса $2v_1 + 2v_2$, образованная переходами на состояние (220). Кроме того, в состоянии (121) не описаны аномалии в положении ряда уровней энергии, связанные с влиянием состояния (050). Характеристики полос рассматриваемой триады помещены в табл. 1.

Точность расчета интегральных интенсивностей горячих полос этого диапазона, таких как $v_2 + 3v_3 - v_2$, $v_1 + v_2 + 2v_3 - v_2$ и $v_1 + 3v_3 - v_2$, вряд ли превышает 40–50%. Все вышесказанное делает, на наш взгляд, район 3000–3600 см^{-1} перспективным для повторного анализа с целью уточнения интегральных характеристик этого диапазона и тонкой структуры периферии полос, соответствующей переходам на высоковозбужденные вращательные уровни указанных колебательных состояний.

Таблица 1

КВ-полосы озона в диапазоне 2300–3600 см^{-1} , отсутствующие в банках данных [19–21]

Полоса	Диапазон, см^{-1}	Интенсивность S_T ($10^{-23} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$)*	Число линий	Ссылка
$3v_2 + v_3 - v_2$	2335–2410	1,6	606	[29]
$v_1 + 3v_2 - v_2$	2435–2540	0,5	315	[29]
$3v_2 + v_3$	3020–3120	4,5	931	[29]
$v_1 + 3v_2 + v_3 - v_2$	3360–3442	7,06	1167	[26]
$v_1 + 2v_2 + v_3$	3375–3480	74,4	1926	[27]
$2v_2 + 2v_3$	3245–3510	15,8	2502	[27]

* Сумма интенсивностей линий сильнее $10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$.

Спектр в области выше 3600 см^{-1}

Спектр поглощения высокого разрешения озона выше 3600 см^{-1} исследован в настоящее время вплоть до 5800 см^{-1} . Рассмотрим в отдельности группы полос с одним и тем же значением суммарного изменения колебательных чисел $\Delta v \equiv \sum_i |\Delta v_i|$, поскольку они, как правило, лежат в различных, все более высокочастотных, участках спектра. Говоря далее о полосах с тем или иным значением суммарного изменения колебательных чисел Δv , будем иметь в виду лишь полосы, расположенные в вышеозначенном диапазоне спектра. Отметим, что далеко не все полосы с большим изменением колебательных чисел лежат в области выше 3600 см^{-1} .

Например, в районе 1895–1960 см^{-1} расположена полоса $3v_3 - v_1$ ($\Delta v = 4$), а полосы $4v_3 - v_1$, $3v_1 + v_2 - v_3$ и $v_1 + 3v_3 - v_2$ ($\Delta v = 5$) располагаются в диапазоне от 2850 до 3350 см^{-1} .

Наблюдаемыми в рассматриваемом диапазоне являются полосы, соответствующие переходам на состояния ($v_1v_2v_3$) с $v_2 = 0, 1$ и 2. Исключение составляет лишь крайне слабая полоса $v_1 + 3v_2 + v_3$. Общий вид спектра поглощения озона в диапазоне от 3400 до 5800 см^{-1} показан на рис. 6–8. Нужно отметить, что в районе 3500–3950 см^{-1} расположен ряд сильных полос молекул CO_2 и H_2O . Эти молекулы всегда присутствуют в качестве остаточных и примесных газов в рабочем объеме спектрометра, поэтому даже высококачественные лабораторные спектры осложнены наличием их линий поглощения в указанном диапазоне, что хорошо видно на

рис. 6. Сильные линии на рис. 7 и 8 в диапазоне 5100–5600 cm^{-1} принадлежат полосе $\nu_2 + \nu_3$ молекулы воды. На

рис. 7 помечена также полоса $12^0_1 \leftarrow 00^0_0$ молекулы углекислого газа в районе 4978 cm^{-1} .

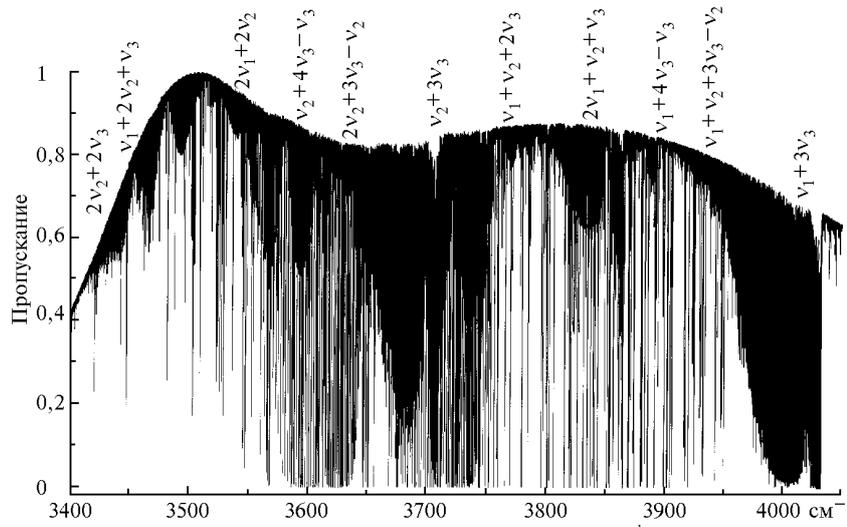


Рис. 6. Общий вид спектра поглощения озона в диапазоне 3400–4050 cm^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 21,8$ торр, $L = 3212$ см

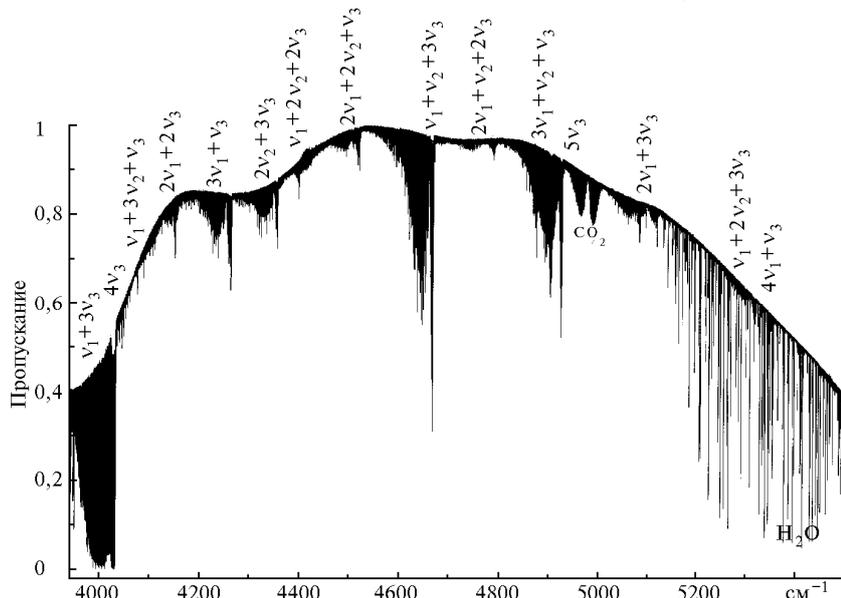


Рис. 7. Общий вид спектра поглощения озона в диапазоне 3940–5500 cm^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 26,0$ торр, $L = 3212$ см

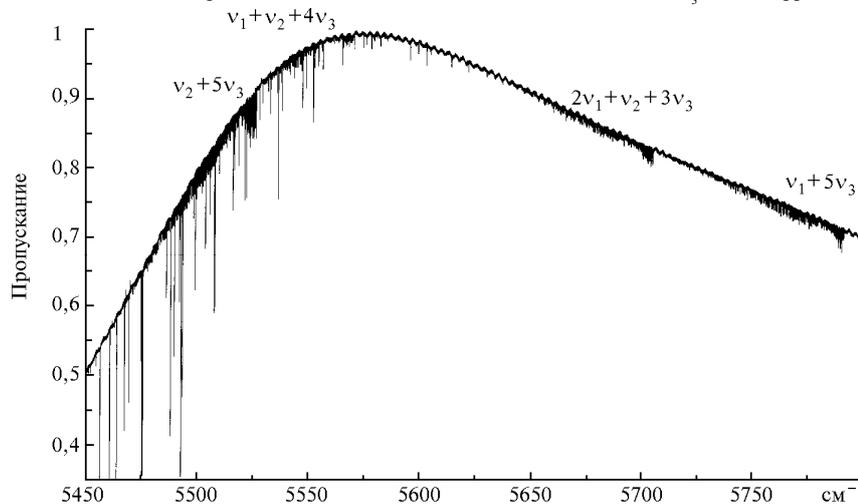


Рис. 8. Общий вид спектра поглощения озона в диапазоне 5450–5800 cm^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 26,9$ торр, $L = 3212$ см

Полосы с $\Delta\nu = 4$

Полосы этого типа образованы переходами с основного колебательного состояния на уровни тетрады $v_2 = 1$ {(013), (112), (211), (310)} и пентады $v_2 = 0$ {(004), (103), (202), (301), (400)}. Они занимают диапазон от 3550 до 4300 см^{-1} , наиболее сильными из них являются полосы типа А. Самой сильной полосой этого района является $\nu_1 + 3\nu_3$. В табл. 2 помещена краткая информация о ниже рассматриваемых полосах.

Таблица 2

КВ-полосы озона выше 3600 см^{-1} с $\Delta\nu = 4$

Полоса	Диапазон, см^{-1}	Интенсивность S_{ν} ($10^{-22} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$) при $T = 296 \text{ К}$	Ссылка
$\nu_2 + 3\nu_3$	3578–3710	55,3	[32]
$\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$	3585–3840	8,0	[32]
$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	3762–3866	13,0	[34]
$3\nu_1 + \nu_2$	3890–4050	4,5	[21]
$\nu_1 + 3\nu_3$	3910–4033	137,8	[21]
$4\nu_3$	3890–4060	5,7	[21]
$2\nu_1 + 2\nu_3$	4015–4214	1,18	[28]
$3\nu_1 + \nu_3$	4170–4265	2,5	[11]

В банках спектроскопической информации [20, 21] в диапазоне выше 3600 см^{-1} поглощение озона представлено всего пятью полосами: $\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ и $\nu_2 + 3\nu_3$ – ниже 3762 см^{-1} и $4\nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_3$ и $3\nu_1 + \nu_2$ в диапазоне 3892–4060 см^{-1} . Первые две полосы – результат исследования [31], однако в этой работе экспериментально изучалась лишь полоса $\nu_2 + 3\nu_3$, а для полосы $\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ приводились только оценки. В более поздней работе [32] представлен анализ обеих полос. Интересно заметить, что интегральная интенсивность $S_{\nu}(\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3)$ почти в шесть раз превышает значение, приведенное в [31]. Это объясняется тем, что в [32] были экспериментально определены интенсивности КВ-линий и из решения обратной задачи определены параметры момента перехода для этой полосы, в то время как в [31] полагалось, что эти параметры равны нулю. Указанные две полосы образованы переходами на уровни состояний (013) и (112). Являясь частью тетрады $v_2 = 1$ взаимодействующих состояний {(013), (112), (211), (310)}, эти состояния неплохо описываются в рамках диадной модели, в пренебрежении взаимодействиями с двумя более высоко лежащими колебательными состояниями. Это объясняется тем, что расстояния между состояниями (211) и (112), а также (310) и (211) превышают 110 см^{-1} . Как указано выше, в банке спектроскопической информации [21] помещены расчетные данные из [31].

Анализ группы полос в районе 3850–4100 см^{-1} представлен в [14]. Позднее в работе [33] по результатам исследования горячей полосы $4\nu_3 - \nu_3$ в районе 3,3 мкм предложен исправленный набор спектроскопических постоянных состояний (004), (103) и (310). Несмотря на удовлетворительное в целом описание указанных полос, экстраполяция на высокие значения вращательных чисел не дает хорошего описания спектра как по центрам линий, так и по их интенсивностям. Средняя точность описания уровней энергии составляет 0,003 см^{-1} , однако максимальное отклонение вычисленных энергий от экспериментальных превышает величину 0,030 см^{-1} . Полоса $3\nu_1 + \nu_2$ примерно в 30 раз слабее полосы $\nu_1 + 3\nu_3$ и лежит в том же диапазоне,

что и $\nu_1 + 3\nu_3$ – самая сильная полоса в этой области спектра. Из-за сравнительно малого количества данных для состояния (310) параметры взаимодействия оказываются плохо определенными, что и проявляется в плохих результатах экстраполяционных расчетов. Кроме того, для корректного воспроизведения всех уровней состояния (103) необходим учет взаимодействия этого состояния с состоянием (032).

Между двумя группами вышеописанных полос расположена полоса $2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, определению параметров которой посвящена работа [34]. В этой работе использовался спектр, зарегистрированный при 49 торр озона и длине пути 36 м. Однако отношение сигнал-шум было не слишком высоким ($S/N \approx 250$). Это обстоятельство и ряд трудностей технического характера позволили восстановить уровни энергии состояния (211) лишь до $J = 40$ и $K_a = 12$. Обнаружено, что часть уровней этого состояния с $K_a = 3, 4$ в диапазоне $20 < J < 40$ возмущены резонансным взаимодействием кориолисова типа с уровнями состояния (140). Из имеющихся в настоящее время спектров с высоким отношением $S/N \approx (500 \div 700)$ получена информация о линиях переходов, соответствующих верхним уровням энергии с $J \approx 55$ и $K_a \approx 20$.

В районе 4015–4214 см^{-1} расположена полоса $2\nu_1 + 2\nu_3$ [28], образованная переходами на состояние (202). Особых трудностей при идентификации линий этой полосы и расчете частот и интенсивностей переходов, за исключением слабости этих линий, не возникает. Экспериментальные данные достаточно хорошо описываются моделью изолированной полосы. Это объясняется сравнительно большим удалением состояния (202) от соседних колебательных состояний пентады $v_2 = 0$ ($\approx 110 \text{ см}^{-1}$), к которой принадлежит указанное состояние. Точность описания центров линий составляет $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, а интенсивностей – 15–20%. Ввиду отсутствия каких-либо возмущений экстраполяционные возможности полученных параметров оказываются достаточно хорошими.

Самой высокочастотной из исследованных полос с $\Delta\nu = 4$ является полоса $3\nu_1 + \nu_3$ [11]. Уже на этапе идентификации этой полосы возник ряд трудностей, показывающих, что для правильной идентификации линий полосы и корректного описания вращательных уровней верхнего колебательного состояния (301) необходимо учитывать взаимодействие с состоянием (230). Наиболее возмущенными являются уровни энергии с малым значением числа K_a . Полоса, соответствующая состоянию (230), в ИК-спектре не проявляется из-за ее крайней слабости, поэтому состояние (230) является «темным» состоянием. Таким образом, надежность определения параметров этого состояния невелика, что приводит к недостаточно хорошему описанию вращательных уровней состояния (301).

В заключение отметим, что к настоящему времени остаются неисследованными две полосы рассматриваемого типа: $4\nu_1$ (около 4370 см^{-1}) и $2\nu_1 + 2\nu_2$ (в районе 3500–3650 см^{-1}). В зарегистрированных спектрах линии этих полос присутствуют, однако слабость линий и неизолированность полос делают их идентификацию крайне сложной задачей. Нужно упомянуть также о горячей полосе $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ в районе полосы $\nu_1 + 3\nu_3$. Положения линий этой полосы хорошо известны, однако информация об интенсивностях линий отсутствует. Согласно оценкам интегральная интенсивность этой полосы должна быть порядка 5–7% от интенсивности полосы $\nu_1 + 3\nu_3$, что превышает интенсивность такой полосы, как $2\nu_1 + 2\nu_3$ (см. табл. 2).

Полосы с $\Delta\nu = 5$

Эти полосы расположены в диапазоне от 4300 до 5330 см^{-1} и их интенсивность на порядок слабее, чем полос с $\Delta\nu = 4$. Девять из тринадцати исследованных на сегодняшний день полос являются полосами А типа. В табл. 3 приведены их интегральные характеристики.

Таблица 3

КВ-полосы озона выше 4050 см^{-1} с $\Delta\nu=5$

Полоса	Диапазон, см^{-1}	Интенсивность S_T ($10^{-22} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$) при $T = 296 \text{ К}$	Ссылка
$\nu_1 + 3\nu_2 + \nu_3$	4055–4150	0,2	[26]
$2\nu_2 + 3\nu_3$	4280–4358	2,4	[15]
$2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	4440–4526	1,1	[35]
$\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$	4520–4600	0,68	[36]
$\nu_2 + 4\nu_3$	4520–4700	1,7	[17]
$3\nu_1 + 2\nu_2$	4540–4700	0,5	[17]
$\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$	4555–4670	8,8	[17]
$2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$	4700–4850	0,5	[12]
$3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	4820–4960	3,66	[16]
$5\nu_3$	4840–4930	5,45	[16]
$\nu_1 + 4\nu_3$	4820–4960	0,97	[16]
$2\nu_1 + 3\nu_3$	5000–5086	1,33	[13]
$4\nu_1 + \nu_3$	5250–5320	0,85	[36]

В районе 4340 см^{-1} лежит полоса $2\nu_2 + 3\nu_3$ [15], соответствующая верхнему колебательному состоянию (023). Это состояние вместе с (122) и (400) образует триаду взаимодействующих состояний. Последние два состояния были включены в обработку частот и интенсивностей $2\nu_2 + 3\nu_3$, но являлись «темными» состояниями. В результате полученные в [15] данные были описаны с точностью $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для частот и 15% для интенсивностей. В настоящее время зарегистрированы спектры, которые позволили провести идентификацию полосы $\nu_1 + 2\nu_2 + 2\nu_3$ и получить более обширную и точную информацию для $2\nu_2 + 3\nu_3$. Результаты анализа и обработки этих данных будут опубликованы позже. Участок Р-ветви полосы $2\nu_2 + 3\nu_3$ в диапазоне 4315–4332 см^{-1} показан на рис. 9, который дает представление о качестве спектра и типичных величинах поглощения в центрах линий. Довольно сильная линия около 4323,06 см^{-1} соответствует суперпозиции двух линий с $K_a = 0$ и 1 для $J = 19$.

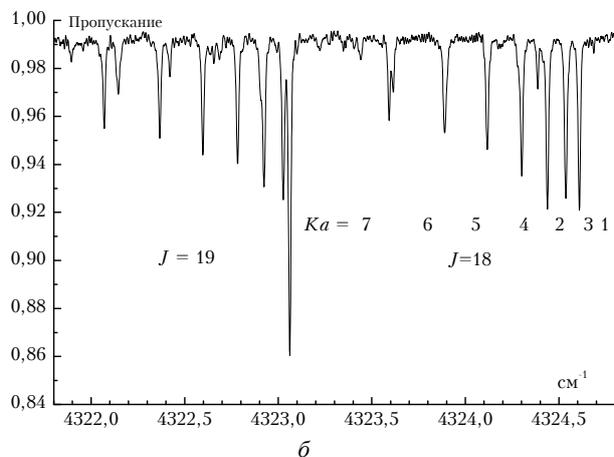
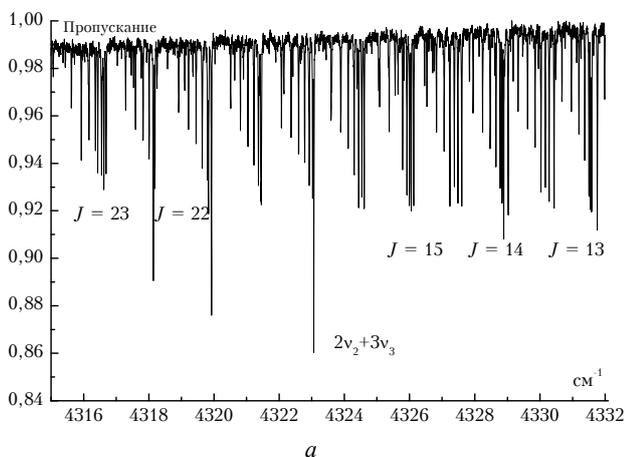


Рис. 9. Участок спектра полосы $2\nu_2 + 3\nu_3$ в диапазоне 4315–4332 см^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 26,0$ торр, $L = 3212$ см (а); в районе 4323,5 см^{-1} . $P_{\text{O}_3} = 26,0$ торр, $L = 3212$ см (б)

Полоса $2\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$, расположенная в районе 4500 см^{-1} , образована переходами на колебательное состояние (221), которое принадлежит к той же полиаде (тетраде $\nu_2 = 2$), что и состояния (023) и (122). Оно, так же как и представленное в предыдущем разделе состояние (202), достаточно хорошо описывается как изолированное [35]. Наиболее сильные линии достигают 4% по поглощению при давлении озона 38 торр и длине пути 36 м. Это приводит к тому, что точность определения центров линий не превышает 0,001 см^{-1} , а погрешности в определении интенсивностей – порядка 20%.

Переходы на три сильно взаимодействующих состояния (014), (320) и (113) формируют поглощение в диапазоне 4530–4700 см^{-1} [17]. Общий вид спектра в этом районе изображен на рис. 3,а. Указанная группа состояний подобна триаде $\{(004),(310),(103)\}$ из [14]. Отличие заключается в том, что расстояние между рассматриваемыми уровнями существенно меньше (≈ 10 – 15 см^{-1}), поэтому взаимодействие между состояниями гораздо сильнее. Во-вторых, соответствующие им полосы на порядок слабее (см. табл. 2 и 3). Эти два обстоятельства делают анализ и описание этой группы полос очень сложной задачей. Наиболее сильной полосой этого района является полоса $\nu_1 + \nu_2 + 3\nu_3$. Две другие полосы ($\nu_2 + 4\nu_3$ и $3\nu_1 + 2\nu_2$) почти на порядок слабее. Поэтому естественно, что для состояния (113) определено гораздо больше уровней энергии, чем для двух других состояний. Наибольшее число уровней энергии состояния (014) определено из частот переходов горячей полосы $\nu_2 + 4\nu_3 - \nu_3$ в диапазоне 3550–3605 см^{-1} . В полосе $3\nu_1 + 2\nu_2$ проявляются лишь линии переходов, связанные с уровнями состояния (320), находящимися в сильном резонансе с состоянием (113). Нельзя сказать, что уровни энергии этой группы состояний описаны с экспериментальной точностью: $\text{r.m.s.} = 0,0031 \text{ см}^{-1}$ при максимальном отклонении вычисленной энергии от экспериментальной 0,030 см^{-1} . На наш взгляд, это объясняется недостатком информации о состоянии (320), что приводит к сильной корреляции между параметрами гамильтониана и их плохой определяемости. На рис. 10 показан пример качества описания спектра в этом диапазоне. Различие между экспериментальным и вычисленным спектрами не превышает 6%, т.е. лежит в пределах погрешности определения интенсивностей.

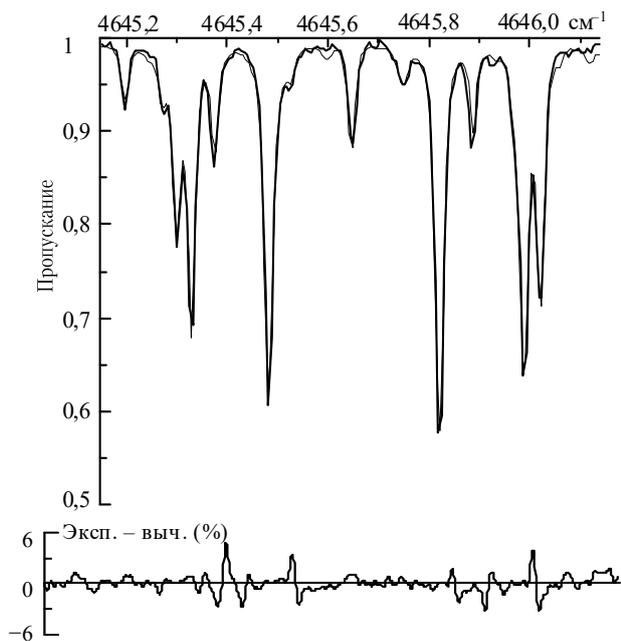


Рис. 10. Пример соответствия между наблюдаемым и вычисленным спектрами в районе $4645,6 \text{ см}^{-1}$. $P_{\text{O}_3} = 37,55 \text{ торр}$, $L = 3616 \text{ см}$

В диапазоне $4519\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$ расположена горячая полоса $\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$ [36]. Она образована переходами между состояниями (010) и (123). Более подробно состояние (123) будет описано в следующем разделе. Отметим только, что линии этой полосы сильно осложняют идентификацию переходов на состояние (113) с большими значениями J .

В работе [12] описана полоса $2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$, занимающая диапазон $4700\text{--}4855 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности линий этой полосы не превышают $4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$. Отношение сигнал-шум на этом участке спектра составляет величину порядка 200, поэтому интенсивности линий определены с точностью до 20%. Анализ аномалий в положении линий приводит к необходимости учитывать взаимодействие состояний (212) и (141). При этом удается оценить колебательную энергию состояния (141): $E^{(141)} = 4783,2 \text{ см}^{-1}$ с точностью до $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Диапазон $4820\text{--}4960 \text{ см}^{-1}$ занимают полосы $5\nu_3$, $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ и $\nu_1 + 4\nu_3$ [16]. Верхние колебательные состояния этих полос (005), (311) и (104). Это группа очень плотно лежащих состояний. Достаточно сказать, что колебательные энергии состояний (005) и (311) различаются на 1 см^{-1} . Они представляют собой триаду, аналогичную группам состояний из [14, 37]. Ввиду слабости полосы $\nu_1 + 4\nu_3$ для получения информации о состоянии (104) привлекались линии горячей полосы $\nu_1 + 4\nu_3 - \nu_3$ в диапазоне $2,5 \text{ мкм}$. Интегральная интенсивность этой полосы порядка 3–5% от интенсивности полосы $\nu_1 + 3\nu_3$. Около 780 уровней энергии трех состояний удалось описать со средней точностью $0,0043 \text{ см}^{-1}$. Для 3,5% уровней отклонения достигали величин от $0,010$ до $0,030 \text{ см}^{-1}$. Имея в виду высокую степень перемешивания волновых функций соответствующих колебательно-вращательных состояний, данное качество описания можно считать удовлетворительным. Интенсивности линий описаны с точностью 15–30%.

Анализ полосы $2\nu_1 + 3\nu_3$ в диапазоне $5000\text{--}5086 \text{ см}^{-1}$ [13] интересен тем, что в результате очень сильного взаимодействия Кориолиса между состояниями (203) и (132) в

спектре удается обнаружить линии полосы $\nu_1 + 3\nu_2 + 2\nu_3$. Таким образом, были определены 10 уровней энергии состояния (132) с $K_a = 4$ и 5 для $18 < J < 32$. Описание 492 уровней энергии этой диады выполнено с точностью $0,0018 \text{ см}^{-1}$, что близко к экспериментальной точности определения уровней энергии. Проведенный в [13] анализ позволяет сделать оценку для колебательной энергии $E^{(132)} = (5038,5 \pm 0,3) \text{ см}^{-1}$ и определить вращательные постоянные состояния (132).

Последней из полос рассматриваемого типа ($\Delta\nu = 5$) является полоса $4\nu_1 + \nu_3$ в районе 5300 см^{-1} [36]. На рис. 11 дана схема четырех колебательных состояний в этом районе. Учитывая соотношения (1а) и (1б), было бы естественным предположить, что они распадаются на две пары взаимодействующих состояний. Согласно классической схеме резонансов в молекуле озона [19], состояния (024) и (123) должны быть возмущенными резонансом Кориолиса первого порядка, для таких пар состояний $((0\nu_2\nu_3)$ и $(1\nu_2\nu_3 - 1)$ в интервале $E_{\text{VIB}} < 5000 \text{ см}^{-1}$ этот резонанс является очень сильным и наблюдался во всех ранее исследованных состояниях. Для состояний (401) и (330), в силу (1б), следовало ожидать проявления резонанса кориолисова типа четвертого порядка, как это наблюдается для пар состояний (101)/(030) [6], (201)/(130) [9] и (301)/(230) [11]. Однако анализ спектра в этом районе показывает, что четыре вышеперечисленных состояния следует моделировать, объединяя их во взаимодействующие пары (123)/(330) и (401)/(024). Это свидетельствует о том, что схема формирования полиад требует кардинального пересмотра для высоких колебательных возбуждений.

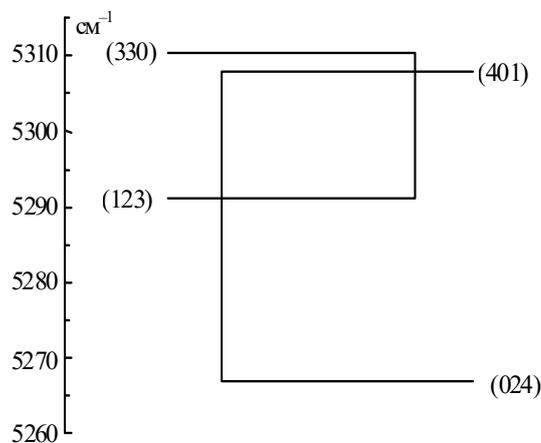


Рис. 11. Схема колебательных состояний озона в районе 5300 см^{-1} , соответствующая наблюдаемым резонансам высоких порядков

Полосы с $\Delta\nu = 6$

Эти полосы еще более слабы, и на сегодняшний день изучено всего пять полос этого типа: четыре полосы типа А и одна – типа В. В силу их слабости соответствующие им верхние колебательно-вращательные состояния изучены несколько хуже, чем нижележащие состояния. Интегральные интенсивности полос и диапазоны их расположения представлены в табл. 4. Точность определения интегральных интенсивностей лежит в пределах 30–35%.

Полоса $\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3$, лежащая в том же диапазоне, что и $4\nu_1 + \nu_3$ [36], имеет примерно такую же интенсивность. Интересно заметить, что горячая полоса $\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 - \nu_2$, лежащая в районе 4600 см^{-1} и соответ-

ствующая тому же верхнему колебательному состоянию (123), имеет несколько большую интегральную интенсивность, чем рассматриваемая холодная полоса. Как было упомянуто выше, состояние (123) взаимодействует с вышележащим состоянием (330). Точность описания колебательно-вращательных уровней энергии до $J = 35$ и $K_a = 12$ около $0,002 \text{ см}^{-1}$. Попытки улучшить это описание путем феноменологического учета взаимодействий с состояниями (024) и (401) оказались неэффективными. Обработка интенсивностей линий с использованием одного параметра эффективного оператора момента перехода дает точность описания около 30%.

Таблица 4

КВ-полосы озона выше 5200 см^{-1} с $\Delta v = 6$

Полоса	Диапазон, см^{-1}	Интенсивность S_v ($10^{-23} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$)	Ссылка
$v_1 + 2v_2 + 3v_3$	5240–5300	6,30	[36]
$v_2 + 5v_3$	5465–5527	9,33	[37]
$v_1 + v_2 + 4v_3$	5450–5570	1,44	[37]
$2v_1 + v_2 + 3v_3$	5640–5705	3,12	[38]
$v_1 + 5v_3$	5715–5792	4,58	[39]

В работе [37] изучался участок спектра $5500\text{--}5570 \text{ см}^{-1}$, на котором расположены две полосы $v_2 + 5v_3$ (полоса типа А) и $v_1 + v_2 + 4v_3$ (полоса типа В). Соответствующие им верхние состояния (015) и (114) находятся в резонансных взаимодействиях с состояниями (321) и (080). Если состояние (321) возмущает уровни энергии состояния (015) с малыми значениями числа K_a , то состояние (080) возмущает уровни с $K_a = 8, 9$ и 10 . 285 вращательных уровней энергии описаны с точностью $0,0024 \text{ см}^{-1}$, что можно считать удовлетворительным результатом для столь слабых полос.

Частоты и интенсивности переходов полосы $2v_1 + v_2 + 3v_3$ исследовались в работе [38]. Для описания этой полосы с приемлемым качеством ($r.m.s. = 0,0025 \text{ см}^{-1}$) потребовалось учитывать взаимодействие Кориолиса между состояниями (213) и (142). Полученные в результате обработки частот переходов исследуемой полосы параметры состояния (142) и коэффициенты смещения вращательных уровней двух состояний позволили отыскать в спектре несколько линий полосы $v_1 + 4v_2 + 2v_3$. Этот пример говорит о том, что процедура косвенного определения параметров «темного» состояния по наблюдаемым возмущениям партнера по взаимодействию может в отдельных случаях давать достаточно физические значения, обладающие некоторой предсказательной способностью.

Самой высокочастотной колебательно-вращательной полосой озона, исследованной методами ИК-спектроскопии высокого разрешения, является полоса $v_1 + 5v_3$ [39]. Для описания всех аномалий этой полосы потребовалось учесть взаимодействие состояния (105) с состояниями (006) и (312). Уровни энергии с $J < 40$ и $K_a < 13$ воспроизводятся с точностью $0,002 \text{ см}^{-1}$, точность описания интенсивностей около 40%.

Спектры полос, описанные в этом разделе, исследованы при разрешении $0,008 \text{ см}^{-1}$. Все спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре университета г. Реймса. Оптическая толщина озона соответствовала $28,3$ торр озона при длине пути 3212 см . Отношение сигнал-шум в различных участках спектра изменялось от 200 до 350. Интегральные интенсивности всех исследованных полос не превышают $1 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{-1}/(\text{мол} \cdot \text{см}^{-2})$ при $T = 296 \text{ К}$ (см. табл. 4).

Заключение

Изложенный в статье материал дает представление о степени изученности инфракрасных спектров высокого разрешения основной изотопической модификации озона в различных диапазонах.

Наиболее длинную историю имеют исследования в диапазоне $0\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$. Однако даже в этом участке спектра лишь для сравнительно небольшого количества линий отдельных полос точность определения интенсивностей достигает величины $2\text{--}6\%$ [40–42]. Для большинства полос этого района типичная точность интенсивностей $8\text{--}10\%$. Сделанное замечание конечно же касается основных полос диапазона, для слабых полос и линий, соответствующих переходам на высоковозбужденные вращательные состояния, ошибки в определении интенсивностей могут достигать $15\text{--}20\%$. Точность определения центров линий очень высока и для изолированных линий в интервале $15\text{--}60\%$ по поглощению составляет $(1\div 4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

При переходе в более высокочастотную область спектра ситуация существенно меняется. Например, для высокоточного определения интенсивностей полос $3v_3$ и $v_1 + 3v_3$, являющихся самыми сильными полосами в районах 3000 и 4000 см^{-1} соответственно, необходимо учитывать очень большое количество горячих полос (см., например, [33]), соответствующих более высоким колебательным состояниям. Эти полосы образованы переходами с состояний (010), (100) и (001), их интегральные интенсивности составляют $3\text{--}7\%$ от интенсивности основных полос этих районов. Таким образом, представляется естественным дать оценку точности определения интенсивностей в диапазоне $3000\text{--}4200 \text{ см}^{-1}$ на уровне $10\text{--}15\%$. Центры линий определяются с точностью $(5\div 10) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Диапазон $4200\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ занимают достаточно слабые полосы с суммарным изменением колебательных чисел $\Delta v = 4$ и 5 . Вряд ли стоит ожидать, что интенсивности этих полос определены лучше $15\text{--}20\%$, точность определения центров линий остается достаточно высокой – порядка $0,001 \text{ см}^{-1}$. В области частот $5000\text{--}5800 \text{ см}^{-1}$, при той же точности для центров линий, что и в предыдущем диапазоне, интенсивности определены не лучше $25\text{--}30\%$.

При изучении спектров озона выше 4000 см^{-1} требуется получать большие оптические толщи озона. Как правило, во всех этих исследованиях давление озона составляло $25\text{--}40$ торр, а длина пути 32 или 36 м . Для регистрации спектров методами Фурье-спектроскопии высокого разрешения выше 6000 см^{-1} потребуются увеличение оптических толщ в несколько раз, а желательно на порядок. Все это делает изучение спектров в указанной области очень трудной и дорогостоящей задачей. Вероятно, что для изучения колебательных состояний озона вблизи диссоционного предела ($6000\text{--}9000 \text{ см}^{-1}$) требуется привлекать иные методы. Нужно отметить что плотность колебательных состояний в этом диапазоне энергий весьма велика, однако полосы, относящиеся к большинству состояний, имеют крайне низкие интенсивности.

Недавний анализ слабых полос поглощения и высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы озона [11, 13–17, 36–39] показал необходимость учета новых резонансных взаимодействий, которые не следуют с очевидностью из стандартного анализа нормальных мод молекулы. Существование этих локальных резонансов связано с перекрыванием классических валентных полиад (с фиксированной суммой $v_{\text{str}} = v_1 + v_3$), следующих из соотношения (1а), при возрастании энергии. Список случайных резо-

нансных взаимодействий высоких порядков между высоко-возбужденными колебательными состояниями молекулы озона, исследованных к настоящему времени, приведен ниже.

(400) ←C→ (023)	$\delta v = 9$	[15]
(310) ←A→ (004)	[33] или	(320) ←A→ (014) $\delta v = 8$ [17]
(310) ←C→ (103)	[33] или	(320) ←C→ (113) $\delta v = 6$ [17]
(005) ←A→ (311)	$\delta v = 8$	[16]
(123) ←C→ (330)	$\delta v = 6$	[36]
(401) ←C→ (024)	$\delta v = 9$	[36]
(311) ←C→ (104)	$\delta v = 6$	[16]

Отметим две тенденции, вытекающие из анализа вышеприведенных данных.

А) В локальные резонансы вовлекаются колебательные состояния $(v_1 v_2 v_3)$ и $(v'_1 v'_2 v'_3)$ со все большими различиями в колебательных квантовых числах $\delta v = \sum_i |v_i - v'_i|$

вплоть до $\delta v = 12$. Пример коэффициентов смешивания для «экзотического» резонанса [37] между вращательными уровнями состояний (015) и (080) приведен на рис. 12.

Б) Влияние локальных резонансов с большими значениями δv вследствие случайной близости колебательных энергий становится все более выраженным в высокочастотной области $\nu > 4000 \text{ см}^{-1}$ и может в отдельных случаях быть сопоставимым с возмущениями вращательных уровней классическими резонансами Кориолиса и Дарлинг-Деннисона первого и второго порядка. Пример такого типа для резонанса [38] между состояниями (213) и (420) приведен на рис. 13.

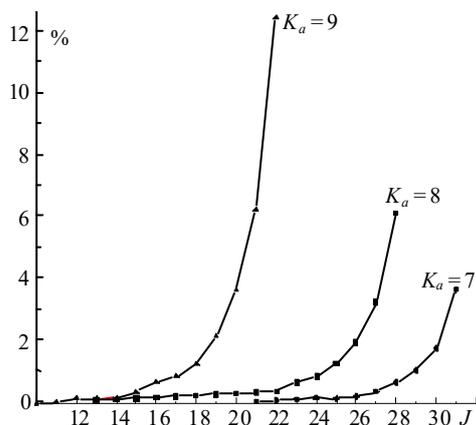


Рис. 12. Коэффициенты смешивания колебательно-вращательных волновых функций состояния (015) с (080)

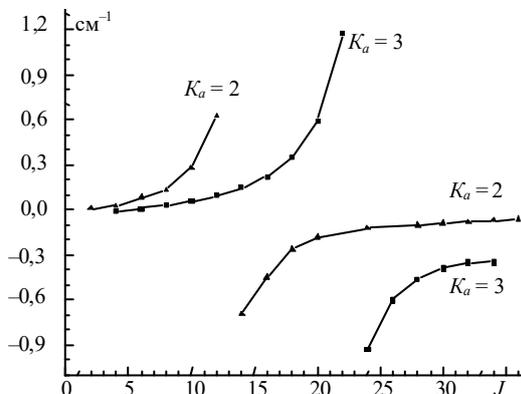


Рис. 13. Резонансные возмущения уровней состояния (213) вследствие взаимодействия с (420)

С одной стороны, эти резонансы позволили получить важную информацию о «темных» состояниях вплоть до (080) с оценкой колебательной энергии $E^{(080)} = 5527,7 \text{ см}^{-1}$. С другой стороны, они свидетельствуют об ограниченной применимости теории нормальных колебательных мод и стандартной схемы порядков малости, основанной на теории возмущений, и оценках, использующих гармонические частоты колебаний (1а), (1б).

Все изложенное выше касается спектров, обусловленных КВ-переходами внутри основного электронного состояния. В диапазоне $9000\text{--}11000 \text{ см}^{-1}$ лежат полосы поглощения озона иного рода. Это поглощение формируется переходами из основного на возбужденные электронные состояния. В работе [43] впервые проведен анализ вращательной структуры части этого спектра в районе $9100\text{--}9550 \text{ см}^{-1}$ и приводятся спектроскопические параметры и геометрия молекулы состояния (000) в 3A_2 электронном состоянии.

Завершая наш обзор, отметим, что изучение высоковозбужденных колебательных состояний молекулы озона носит не только академический характер. Например, в работе [44] для описания эмиссии озона в верхней атмосфере в районе $10\text{--}12,5 \text{ мкм}$ привлекались уровни энергии вплоть до 6350 см^{-1} с суммарным колебательным возбуждением, равным семи. В недавно вышедшем обзоре [45] указывается на то, что знание высоковозбужденных состояний необходимо для понимания явлений нарушения локального термодинамического равновесия в атмосфере. Данные по высоковозбужденным колебательно-вращательным состояниям озона необходимы для понимания динамики движения ядер в молекуле и исследования поверхностей потенциальной энергии.

В заключение необходимо отметить, что данная статья написана в рамках выполнения гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 99-03-33201. С. Михайленко выражает благодарность Министерству образования и науки (MESR) Франции за стипендию 1994–1997 гг. для проведения совместных исследований и подготовки диссертации. На протяжении ряда лет работа по изучению ИК-спектров озона имела поддержку от Национального центра научных исследований (CNRS), IASI CNES, PNCA (Франция) и программы российско-французского сотрудничества CNRS-RFBR PICS № 98-05-22021.

Авторы выражают огромную благодарность Laurence Regalia, Jean-Jacques Plateaux, Xavier Tomas и Pierre Van-der-Heiden из Группы молекулярной спектроскопии и атмосферы (г.Реймс, Франция), Сергею Ташкуну и Ольге Сулакшиной из лаборатории теоретической спектроскопии Института оптики атмосферы СО РАН (г.Томск) за многолетнее и плодотворное сотрудничество по исследованию спектров озона. Авторы признательны Jean-Marie Flaud и Claude Camy-Peyret (CNRS, Парижский университет) за проведение совместных исследований и стимулирующие обсуждения.

1. Иванов С.В., Панченко В.Я. Инфракрасная и микроволновая спектроскопия озона: исторический аспект // Успехи физических наук. 1994. Т. 164. № 7. С. 725–742.
2. Сизова И.М. Электронная спектроскопия озона. I. Структура нижних электронных состояний // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 5. С. 503–522.
3. Goldman A., Gillis J.R., Murcray D.G., Barbe A., Secroun C. Analysis of the ν_2 and $2\nu_2\text{-}\nu_2$ ozone bands from high-resolution infrared atmospheric spectra // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. № 2. P. 279–287.
4. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The ν_1 and ν_3 bands of $^{16}\text{O}_3$: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 124. № 1. P. 209–217.

5. Malathy Devi V., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H. Line positions and intensities for the $\nu_2+\nu_3$ and $\nu_1+\nu_2$ bands of $^{16}\text{O}_3$ // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 125. № 1. P. 174–183.
6. Rinsland C.P., Smith M.A.H., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V. Line positions and intensities of the $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$, and $2\nu_1$ bands of $^{16}\text{O}_3$ // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 130. № 1. P. 204–212.
7. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy Devi V. Line parameters for $^{16}\text{O}_3$ bands in the 7- μm region // J. Mol. Spectrosc. 1989. V. 134. № 1. P. 106–112.
8. Smith M.A.H., Rinsland C.P., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Barbe A. The 3,6- μm region of ozone: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 139. № 1. P. 171–181.
9. Camy-Peyret C., Flaud J.M., Smith M.A.H., Rinsland C.P., Malathy Devi V., Plateaux J.J., Barbe A. The 3,3- μm bands of ozone: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 141. № 1. P. 134–144.
10. Barbe A., Sulakshina O., Plateaux J.J., Hamdouni A., Bouazza S. High-resolution infrared spectra of ozone in the 2300–2600 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 170. № 2. P. 244–250.
11. Barbe A., Sulakshina O., 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. № 2. P. 296–302.
12. Barbe A., Mikhailenko S., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G. Analysis of the $2\nu_1+\nu_2+2\nu_3$ band of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 182. № 2. P. 333–341.
13. Barbe A., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G., Mikhailenko S. 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. № 3–5. P. 185–194.
14. Perrin A., Vasserot A.M., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Malathy Devi V., Smith M.A.H., Rinsland C.P., Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J. The 2,5- μm bands of ozone: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 149. № 3. P. 519–529.
15. Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J., Jacou M. The $3\nu_3+2\nu_2$ band of ozone: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 162. № 2. P. 335–341.
16. Flaud J.M., Barbe A., Camy-Peyret C., Plateaux J.J. High resolution analysis of the $5\nu_3$, $3\nu_1+\nu_2+\nu_3$, and $\nu_1+4\nu_3$ bands of $^{16}\text{O}_3$: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 177. № 1. P. 34–39.
17. Mikhailenko S., 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. № 2. P. 227–235.
18. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 648 с.
19. 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.
20. Jacquinet-Husson N. et al. The 1997 spectroscopic GEISA databank // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1999. V. 62. № 1. P. 205–254.
21. Rothman L.S. et al. HITRAN-98. CD ROM.
22. Plateaux J.J., Barbe A., Delahaigue A. Reims high resolution Fourier transform spectrometry. Data reduction for ozone // Spectrochimica Acta Part A. 1995. V. 51. P. 1153–1169.
23. Barbe A., Chichery A., V.I.G. Tyuterev V.I.G., Tashkun S., Mikhailenko S. The $2\nu_2$ and $3\nu_2-\nu_2$ bands of ozone // Spectrochimica Acta Part A. 1998. V. 54. P. 1935–1945.
24. Chichery A., Tyuterev V.I.G., Barbe A., Sulakshina O., Borkov Y. Intensities of the difference bands $\nu_1+\nu_3-\nu_2$ and $2\nu_3-\nu_2$ of ozone. Comparison with theoretical predictions // J. Mol. Structure. 1999. Under press.
25. Mikhailenko S., 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 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 196. № 1. P. 93–102.
26. Barbe A., Mikhailenko S., Plateaux J.J. First observation of the $\nu_2=3$ state of ozone: the (131) state through analysis of cold and hot bands. Study of ν_2 behavior // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 184. № 2. P. 448–453.
27. Bouazza S., Barbe A., Mikhailenko S., 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. № 2. P. 365–371.
28. 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. № 4. P. 449–455.
29. Barbe A., Mikhailenko S., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G. First study of the $\nu_2=3$ dyad (130)/(031) of ozone through the analysis of hot bands in the 2300–2600 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 187. № 1. P. 70–74.
30. Bouazza S., Barbe A., Plateaux J.J., Flaud J.M., Camy-Peyret C. The $3\nu_1$ and $\nu_1+3\nu_3-\nu_2$ absorption bands of $^{16}\text{O}_3$ // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. № 2. P. 371–377.
31. Malathy Devi V., Perrin A., Flaud J.M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H. Line positions and intensities for the $\nu_2+3\nu_3$ band of $^{16}\text{O}_3$ around 2,7 μm // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 143. № 2. P. 381–388.
32. Bouazza S., Mikhailenko S., Barbe A., Regalia 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. № 3. P. 510–519.
33. Flaud J.M., Camy-Peyret C., Perrin A., Malathy Devi V., Barbe A., Bouazza S., Plateaux J.J., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Goldman A. Line parameters for ozone hot bands in the 3,3- μm spectral region // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. № 2. P. 378–386.
34. Bouazza S., Barbe A., Plateaux J.J. Line positions and intensities for the $2\nu_1+\nu_2+\nu_3$ band of $^{16}\text{O}_3$ // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 171. № 1. P. 86–90.
35. Barbe A., Mikhailenko S., Tyuterev V.I.G., Hamdouni A., Plateaux J.J. Analysis of the $2\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ band of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 171. № 2. P. 583–588.
36. Barbe A., Mikhailenko S., Plateaux J.J., Tyuterev V.I.G. Infrared spectrum of ozone in the 4600 and 5300 cm^{-1} regions: high order accidental resonances through the analysis of $\nu_1+2\nu_2+3\nu_3-\nu_2$, $\nu_1+2\nu_2+3\nu_3$, and $4\nu_1+\nu_3$ bands // J. Mol. Spectrosc. 1997. V. 185. № 2. P. 408–416.
37. Barbe A., Chichery A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S., Mikhailenko S. Infrared high-resolution spectra of ozone in the range 5500–5570 cm^{-1} : analysis of $\nu_2+5\nu_3$ and $\nu_1+\nu_2+4\nu_3$ bands // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 2559–2569.
38. Barbe A., Chichery A. The $2\nu_1+\nu_2+3\nu_3$ bands of $^{16}\text{O}_3$: line positions and intensities // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 192. № 1. P. 102–110.
39. Chichery A., Barbe 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 // Molecular Physics. 1998. V. 94. № 5. P. 751–757.
40. Birk M., Wagner G., Flaud J.M. Experimental line strengths of far-infrared pure rotational transitions of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 163. № 2. P. 245–261.
41. Birk M., Wagner G., Flaud J.M., Hausamann D. Line strengths in the $\nu_3-\nu_2$ hot bands of ozone // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 163. № 2. P. 262–275.
42. Barbe A., Plateaux J.J., Bouazza S., Sulakshina O., Mikhailenko S., Tyuterev V.I.G., Tashkun S. Experimental and theoretical study of absolute intensities of ozone spectral lines in the range 1850–2300 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52. № 3–4. P. 341–355.
43. Bouvier A.J., Inard D., Veyret V., Bussery B., Bacis R., Churassy S., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Contribution to the analysis of the $^3\text{A}_2 \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1$ «Wulf» transition of ozone by high-resolution Fourier transform spectrometry // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 190. № 2. P. 189–197.
44. Adler-Golden S.M., Smith D.R. Identification of 4- to 7-quantum ν_3 bands in the atmospheric recombination spectrum of ozone // Planet. Space Sci. 1990. V. 38. № 9. P. 1121–1132.
45. Flaud J.M., Bacis R. The ozone molecule: infrared and microwave spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A. 1998. V. 54. P. 3–16.

S. Mikhailenko, A. Barbe, V.I.G. Tyuterev, A. Chichery. **IR High Resolution Spectra of the Ozone Molecule.**

Review of the infrared high resolution spectra in the region from microwave up to 5800 cm^{-1} is presented for the main isotopic modification of the ozone molecule. The data higher than 3500 cm^{-1} which are not included in the spectroscopic data bases and weak bands with $\Delta\nu = 5$ and 6 are described.