

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

**Анализ новых спектров изотопических модификаций
озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ в терагерцовом
и дальнем ИК-диапазонах**

**Е.Н. Старикова^{1,2}, А. Barbe³, L. Manceron^{4,5}, В. Grouiez³,
J. Buralat³, В.Г. Тютеев^{1,2*}**

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия

³Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331,
UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039-51687 Reims Cedex 2, France

⁴Synchrotron SOLEIL, Beamline AILES,

L'Orme des Merisiers Départementale 128, 91190 Saint-Aubin, France

⁵Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) UMR CNRS 7583,
61 avenue du Général de Gaulle, 94010, Créteil Cedex, France

Поступила в редакцию 20.10.2023;
после доработки 14.11.2023;
принята к печати 15.11.2023

С помощью источника синхротронного излучения SOLEIL в диапазоне 30–200 см⁻¹ были зарегистрированы спектры высокого разрешения, соответствующие чисто вращательной полосе и полосе $\nu_2-\nu_2$ двух наиболее распространенных изотопических форм озона с одним тяжелым атомом кислорода ^{18}O . Кроме того, колебательно-вращательные полосы ν_2 были зарегистрированы в диапазоне от 550 до 880 см⁻¹ с использованием классического источника glowbar, что позволило расширить и уточнить информацию по сравнению с опубликованными данными для наблюдаемых переходов этих полос. Анализ зарегистрированных спектров позволил получить набор экспериментальных уровней энергии для основного (000) и первого изгибного (010) колебательных состояний, который значительно превышает литературные данные с точки зрения вращательных квантовых чисел. Для двух изотопических модификаций были проведены взвешенные подгонки всех экспериментальных положений линий, включая ранее опубликованные микроволновые данные. В результате были получены улучшенные значения вращательных параметров и параметров центробежного искажения для состояний (000) и (010), что позволило смоделировать положения экспериментальных линий со взвешенными стандартными отклонениями 1,284 (2235 переходов) и 0,908 (4597 переходов) для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и 1,168 (824 перехода) и 1,724 (2381 переход) для $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ соответственно.

Ключевые слова: озон, изотопические модификации, модель эффективного гамильтониана, вращательная полоса, полосы $\nu_2-\nu_2$ и ν_2 ; ozone, isotopic modification, effective Hamiltonian model, rotational band, $\nu_2-\nu_2$ and ν_2 bands.

Введение

Молекула озона, поглощающая свет практически везде — от микроволнового (МВ) до инфракрасного (ИК) и ультрафиолетового диапазонов [1–4] — играет важнейшую роль в физике и химии атмосферы, оказывая влияние на климат, экосистемы и здоровье человека. Одним из стимулов к изуче-

нию спектров поглощения изотопически замещенного озона стало обнаружение изотопных аномалий в атмосферных условиях и лабораторных экспериментах [5–8]. Другой мотивацией является экспериментальная валидация *ab initio* поверхностей потенциальной энергии, которые используются для моделирования процессов образования озона [9] и реакции изотопического обмена [10–12].

После основной изотопической модификации озона $^{16}\text{O}_3$ наиболее распространенные изотопомеры озона — молекулы $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ с естественным атмосферным содержанием 0,00389 и 0,00199 соответственно [13]. Известная информация по спискам линий озона собрана в базах данных HITRAN [14], GEISA [15] и S&MPO (Спектроскопия

* Евгения Николаевна Старикова (starikova_e@iao.ru); Alain Barbe (alain.barbe@univ-reims.fr); Laurent Manceron (laurent.manceron@synchrotron-soleil.fr); Bruno Grouiez (bruno.grouiez@univ-reims.fr); Jérémie Buralat (jeremie.buralat@univ-reims.fr); Владимир Григорьевич Тютеев (vgt@iao.ru).

и молекулярные свойства озона) [13], частично доступных через европейский портал VAMDC [16]. ИК-спектры перечисленных молекул, зарегистрированные с помощью методов Фурье-спектроскопии, проанализированы в [17–21], тогда как спектры в более высоких энергетических диапазонах, измеренные методами Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS), описаны в [22–24].

Молекула озона обладает большим постоянным дипольным моментом и демонстрирует сильное поглощение в МВ-, ТГц- и дальнем ИК-диапазонах, соответствующем фундаментальной полосе ν_2 . Для чисто вращательных полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ весьма редкие, но очень точные измерения были проведены J.C. Depanneaecker et al. [25] и C. Chiu et al. [26] с использованием микроволновых методов. Анализ полос ν_2 , измеренных методом Фурье-спектроскопии, опубликован J.M. Flaud et al. [27].

Цель работы — представить результаты анализа двух новых Фурье-спектров озона, зарегистрированных с помощью экспериментального оборудования SOLEIL [28–30] Национального центра научных исследований Франции, а также их совместной обработки с опубликованными ранее микроволновыми данными [25, 26].

Первая серия спектров была зарегистрирована в диапазоне частот от 1,2 до 6 ТГц ($30\text{--}200\text{ см}^{-1}$) с использованием источника синхротронного излучения установки SOLEIL, что позволило измерить большее число вращательных переходов, включая переходы «горячей» полосы $\nu_2\text{--}\nu_2$, благодаря исключительной яркости синхротронного излучения и улучшенному отношению сигнал/шум. Во второй серии были проведены измерения спектров полос ν_2 в диапазоне $550\text{--}880\text{ см}^{-1}$ с использованием классического источника ИК-излучения, но с лучшим спектральным разрешением по сравнению с предыдущими работами [27].

1. Эксперимент

Характеристики экспериментальной установки, детальная информация о регистрации спектров озона с использованием оборудования SOLEIL приведены в работах M. Faye et al. [31] и L. Manceron et al. [32]. Некоторые технические детали можно найти в работе [33], посвященной исследованию основного изотополога озона $^{16}\text{O}_3$, для регистрации спектров которого использовалась аналогичная установка. Здесь мы ограничимся кратким изложением основных особенностей данных экспериментов.

Озон синтезировался с помощью электрического разряда из смеси кислорода высокой чистоты $^{16}\text{O}_2$ (99,9995% ^{16}O) и тяжелого кислорода $^{18}\text{O}_2$ (99% ^{18}O) под давлением от 10 до 30 ГПа. При смешивании различных пропорций двухатомного кислорода $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$ получается шесть изотопических форм озона $^{16}\text{O}_3$, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_3$, которые для краткости запишем общепринятыми обозначениями 666, 668, 686, 688, 868 и 888.

Как указывалось ранее, для двух различных смесей озона, обогащенных ^{18}O , были зарегистрированы две серии экспериментальных спектров на спектрометре Bruker IFS125HR с преобразованием Фурье (FTS).

В первой серии экспериментов в диапазоне $1,2\text{--}6\text{ ТГц}$ ($30\text{--}200\text{ см}^{-1}$) спектрометр был подключен к пучку AILES на синхротронной установке SOLEIL [28–30]. Максимальная оптическая разность хода (MOPD) была установлена на 450 см (что дает ширину аппаратной функции около $0,00134\text{ см}^{-1}$). Синхротронный источник работал при силе тока 500 мА в наиболее стабильном многопучковом режиме, а эффективный размер источника синхротронного излучения был оптимизирован к наиболее высокому разрешению спектрометра во всем исследуемом диапазоне [30]. Для первой серии измерений в ТГц-диапазоне изотопические формы озона генерировались из смеси легкого и тяжелого кислорода $^{16}\text{O}_2$ (62,5%) + $^{18}\text{O}_2$ (37,5%), дающей общее давление озона $1,725\text{ торр}$ с длиной оптического пути 816 см .

Вторая серия была проведена в более высоком диапазоне, от $550\text{ до }880\text{ см}^{-1}$, на том же спектрометре Bruker IFS125HR, но с использованием классического источника излучения glowbar с входной диафрагмой диаметром $1,3\text{ мм}$. MOPD был установлен на 882 см , что дает ширину аппаратной функции около $0,00068\text{ см}^{-1}$. Основные характеристики зарегистрированных спектров перечислены в табл. 1. Общий вид спектров с демонстрацией на небольших участках шириной $0,3\text{ см}^{-1}$ представлен на рис. 1.

Спектры калибровались по линиям примесного CO_2 , наблюдаемым в спектре, положения которых были взяты из HITRAN [14]. Экспериментальная точность регистрации положений линий составляет $\pm 0,00005\text{ см}^{-1}$ для хорошо изолированных сильных линий. В данном эксперименте для области полос ν_2 длина оптического пути равна $2,8\text{ м}$, а общее давление, создаваемое смесью $^{16}\text{O}_2$ (47,93%) + $^{18}\text{O}_2$ (52,07%), составляло $2,376\text{ торр}$.

Таблица 1

Сводная информация об условиях проведения эксперимента

Номер спектра	Полное давление озона, торр	Оптический путь, см	Температура, К	Разность хода, см	$^{16}\text{O}_2$, %	$^{18}\text{O}_2$, %	Разрешение, см^{-1}
d20318.3	1,725	816	296,15	450,00	62,50	37,50	0,002
d20326.1	2,376	280	295,80	882,35	47,93	52,07	0,001

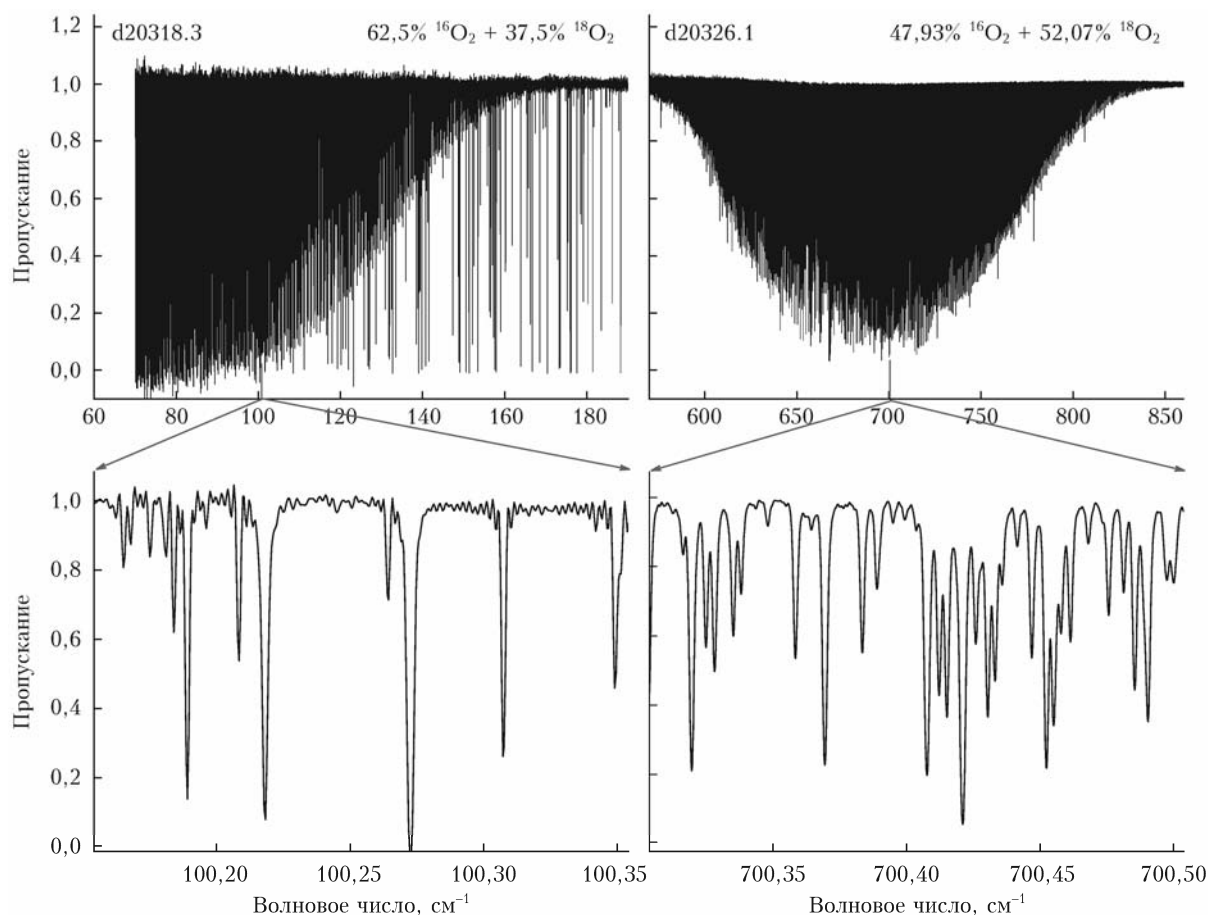


Рис. 1. Общий вид спектров озона, обогащенного кислородом ^{18}O , зарегистрированных на экспериментальных установках SOLEIL

2. Анализ и моделирование

Для работы со спектрами мы традиционно использовали следующие программы: MultiFit [34] для визуализации экспериментального и рассчитанного спектров и определения положений экспериментальных линий с помощью графических инструментов поиска пиков; ASSIGN [35], которая осуществляет идентификацию серий переходов на один и тот же колебательно-вращательный (КВ) уровень по принципу комбинационных разностей. Серии КВ-переходов рассчитывались с помощью вычислительного кода GIP [36] для молекул групп симметрии C_s и C_{2v} . Идентификация осуществлялась итерационно, серия за серией, по мере возрастания квантовых чисел J и K_a , с использованием экстраполяционных расчетов на основе предварительной модели эффективного гамильтониана.

Для обработки экспериментальных данных использовался эффективный гамильтониан (H^{eff}) в представлении операторов вращения, описанный в [37] (и ссылки в ней же):

$$H^{\text{eff}} = \sum_{lm} b_{Lm0} J_z^l J_z^m + \sum_{lm} b_{Lm2} J_z^l \{ J_+^2 (J_z + 1)^m + (J_z + 1)^m J_-^2 \}, \quad (1)$$

где J_z — компонента углового момента вдоль оси A в представлении I^r [38]; $J_{\pm}$ — лестничные комбинации компонент J_x, J_y в молекулярной системе Экарта; J^2 — квадрат общего углового момента с общепринятым обозначением $L = 2l$ для нижних индексов.

В настоящей работе мы не обрабатывали интенсивности экспериментальных линий с целью уточнения параметров эффективного дипольного момента перехода [39, 40]. Для расчета «синтетических» спектров и оценки правильности выполненной идентификации с помощью программы MultiFit использовались ранее опубликованные эффективные параметры дипольного момента полос $\{(000)-(000), (010)-(010), (010)-(000)\}$ исследуемых изотопических форм озона из базы данных S&MPO [13].

Спектроскопические параметры основного и первого возбужденных колебательных состояний изотопомеров озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ были ранее получены J.M. Flaud et al. [27]. Авторами работы [27] был проведен анализ Фурье-спектров в диапазоне полосы ν_2 , зарегистрированных при комнатной температуре с разрешением $0,005 \text{ cm}^{-1}$ на комплексе солнечных телескопов McMath в Национальной обсерватории Китт-Пик в 1985 г. Отметим, что в статье [27] нет информации о том, какой набор экспериментальных данных был получен

из анализа полос ν_2 , включая количество КВ-переходов и максимальные значения вращательных квантовых чисел. Авторы лишь указывают на то, что при идентификации и моделировании серии КВ-переходов с $K_a > 11$ они проводили совместную обработку с микроволновыми данными [25] с целью улучшения параметров основного состояния (000). В результате моделирования ими были получены параметры эффективного гамильтониана Уотсона [41], с использованием которых были выполнены расчеты списков линий [42] полос ν_2 до максимальных значений $J = 65$, $K_a = 17$ и $E_{\text{макс}} = 1750 \text{ см}^{-1}$ с отсечкой по интенсивности $0,25 \cdot 10^{-22}$ и $0,50 \cdot 10^{-22} \text{ см}^{-1} / \text{молек.} \cdot \text{см}^{-2}$ при 296 К для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ соответственно. Рассчитанные списки были включены в HITRAN и S&MPO, а полученные параметры основного состояния брались за «эталонные» при анализе всех вышележащих КВ-полос и соответствующих расчетах.

Зарегистрированные в диапазонах 30–200 и 550–880 см^{-1} на установке SOLEIL спектры позволили нам расширить набор экспериментально

наблюдаемых вращательных переходов полос (000)–(000), (010)–(010) и (010)–(000) для каждой изотопической модификации по сравнению с имеющимися в базах данными. Графически это сравнение представлено на рис. 2, а, в и 3, а, в для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ соответственно. Кроме того, сравнение показывает значительное расхождение между положениями экспериментальных линий с HITRAN2020, особенно для переходов с высокими J и K_a (рис. 2, б, г и 3, б, г). К примеру, несмотря на небольшое среднеквадратичное отклонение (RMS), равное $1,53 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для полосы ν_2 изотомера $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, отклонения положений линий HITRAN2020 от положений экспериментальных линий для переходов с $K_a = 19$ достигают $11,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

2.1. Изотопмер $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$

Использование начальных параметров из работы [27] позволило уверенно идентифицировать чисто вращательные переходы основного состояния для малых значений квантовых чисел (до $J = 25$

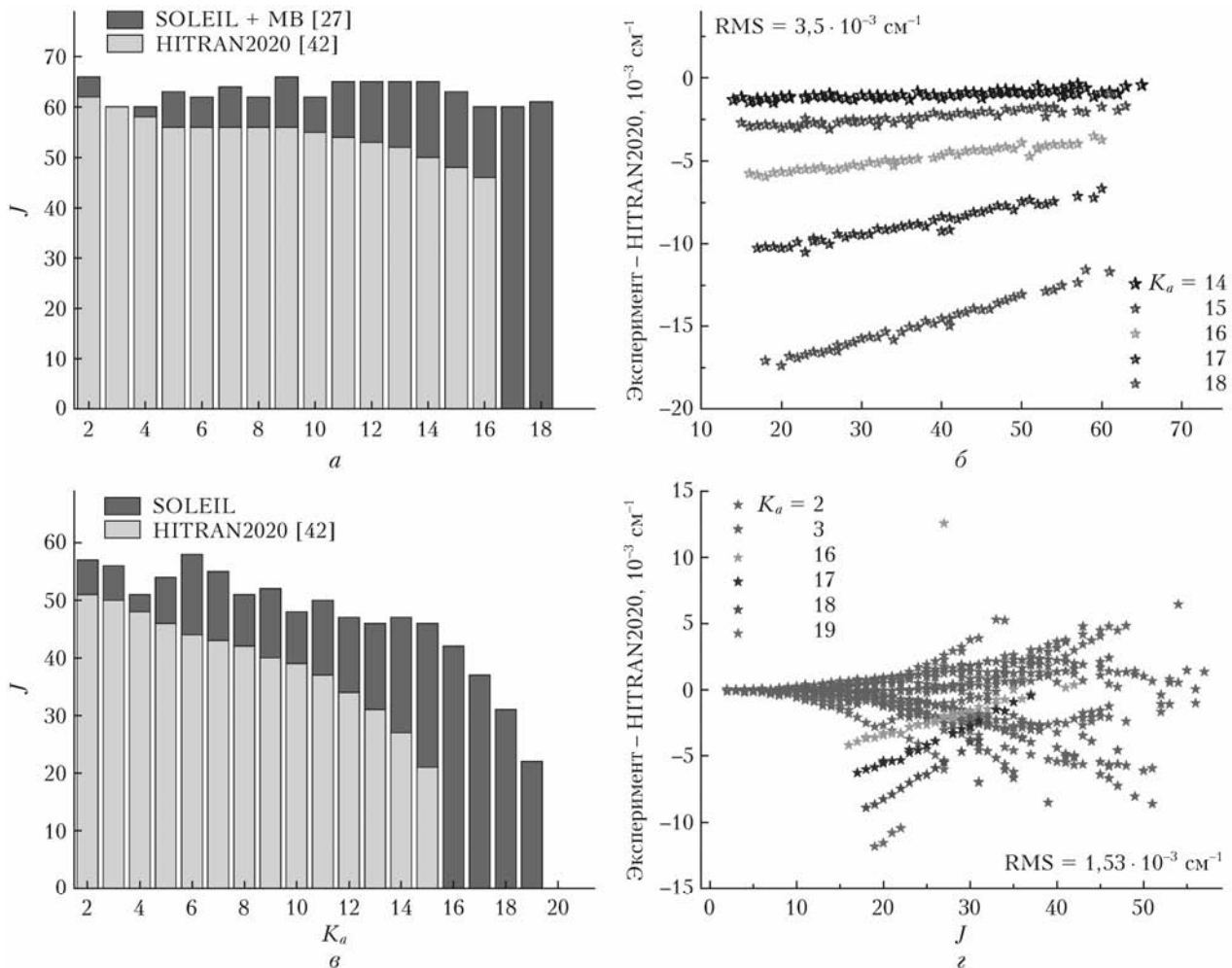


Рис. 2. Сравнение вращательных квантовых чисел J и K_a для экспериментально наблюдаемых в нашей работе переходов полос (000)–(000) (а) и (010)–(000) (в) с данными из HITRAN2020 [14], которые были рассчитаны с использованием параметров из [27] для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$; разница положений переходов полос (000)–(000) (б) и (010)–(000) (г) и данных HITRAN2020 (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

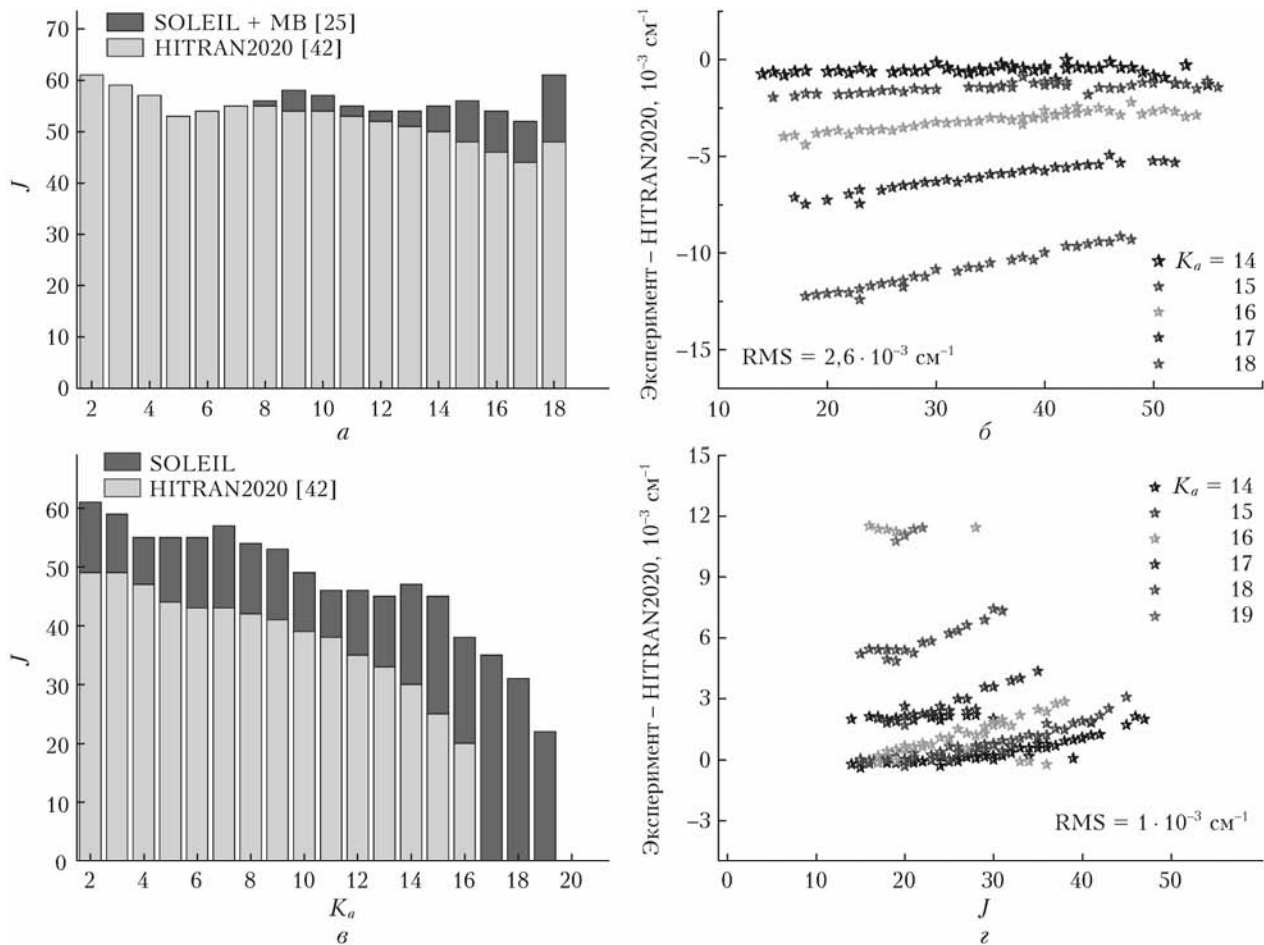


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

и $K_a = 8$) в спектре d20318.3. Полученные итерационно в процессе моделирования варьируемые параметры модели позволили в конечном итоге идентифицировать 2051 переход этой полосы вплоть до $J = 67$ и $K_a = 18$. Параметры, полученные в результате совместной с МВ-данными [25] взвешенной обработки экспериментальных частот переходов, позволяют описать вращательные МВ-переходы

полосы (000)–(000) с $\text{RMS} = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$, экспериментальные переходы из нашей работы с $\text{RMS} = 0,171 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, а весь набор переходов со взвешенным стандартным отклонением 1,284 (табл. 2).

На следующем этапе мы фиксировали полученные параметры основного состояния и варьировали только параметры состояния (010) при совместной обработке трех наборов данных. Они включают

Таблица 2
Общая статистика экспериментальных переходов изотопомеров озона $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, включенных в совместную обработку. Результаты обработки

Изотопмер озона	Полоса/источник	Число переходов	$J_{\text{макс}}$	$K_{a \text{ макс}}$	$\text{RMS}, 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	Взвешенное стандартное отклонение
668	000–000/SOLEIL*	2051	67	18	0,171	1,284
	000–000/MB [25]	184	43	7	0,002	
	010–010/SOLEIL*	348	41	17	0,142	0,908
	010–010/MB [26]	56	46	7	0,002	
686	010–000/SOLEIL**	4193	63	19	0,114	1,168
	000–000/SOLEIL*	729	62	18	0,155	
	000–000/MB [25]	95	39	6	0,002	1,724
	010–010/SOLEIL*	113	39	17	0,162	
	010–010/MB [26]	39	48	8	0,008	
	010–000/SOLEIL**	2229	61	19	0,165	

* Спектр, зарегистрированный в диапазоне 30–200 см^{-1} на спектрометре Bruker IFS125HR, подключенном к источнику AILES синхротронной установки SOLEIL.

** Спектр, зарегистрированный в диапазоне 550–880 см^{-1} на спектрометре Bruker IFS125HR с использованием классического источника излучения.

в себя вращательные переходы v_2-v_2 из МВ-спектров [26] и спектра SOLEIL (d20318.3) в диапазоне 30–200 см^{-1} , а также КВ-переходы полосы v_2 , идентифицированные в диапазоне 550–880 см^{-1} (d20326.1). Финальный набор параметров состояния (010) изотомера $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, представленный в табл. 3, позволил моделировать весь набор из 4597 переходов с взвешенным стандартным отклонением 0,908.

2.2. Изотопмер $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$

Аналогичным образом была проведена идентификация линий изотомера $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. В общей сложности в исследуемых в нашей работе спектрах было идентифицировано 729 чисто вращательных переходов основного состояния до $J = 62$ и $K_a = 18$. Несмотря на то, что полученная информация по $J_{\text{макс}}$ и $K_{a\text{макс}}$ незначительно превосходит набор квантовых чисел этой полосы в HITRAN2020, разница положений экспериментальных переходов и рассчитанных в HITRAN2020 увеличивается с ростом энергии и достигает $-12,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для серии $K_a = 18$ (рис. 3, б). В результате совместной обработки с МВ-данными [27] мы получили взвешенное стандартное отклонение 1,168.

Для полосы v_2 набор КВ-переходов был значительно расширен по сравнению с опубликованными литературными данными (см. рис. 3, в): в спектре

было идентифицировано 2229 КВ-переходов полосы v_2 до $J = 61$ и $K_a = 19$. Их совместная обработка (см. табл. 2) с переходами горячей полосы v_2-v_2 из спектров SOLEIL в нашей работе и из МВ-спектров [26] позволила получить более точные эффективные параметры состояния (010) для $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, представленные в табл. 3.

3. Результаты

В табл. 2 приведена статистика идентифицированных в спектрах SOLEIL линий изотопмеров озона $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, а также МВ-данных [25, 26], которые были включены в совместную обработку. В результате моделирования были получены параметры состояний (000) и (010) перечисленных изотопических модификаций озона, представленные в табл. 3.

С помощью полученных в нашей работе параметров эффективных гамильтонианов состояний (000) и (010), а также параметров эффективных дипольных моментов полос из базы данных S&MPO [13] были рассчитаны списки линий для $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, включающие в себя переходы (000)–(000), (010)–(010), и (010)–(010). Построенные на основе полученных списков расчетные спектры показывают хорошее согласие с экспериментом. На рис. 4 и 5 представлено такое сравнение в диапазонах 75,8 и 719,2 см^{-1} соответственно.

Таблица 3
Эффективные спектроскопические параметры состояний (000) и (010) изотопмеров озона $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, полученные в результате совместной обработки наблюдаемых положений линий в МВ-, ИК- и ТГц-диапазонах

(1)	(*)	686		668	
		(000)	(010)	(000)	(010)
b_{000}	E^{VV}	0,000	693,305613 ₂ (12)	0,000	684,613331 ₆ (58)
b_{020}	$A - (B + C)/2$	2,87213509 ₃ (26)	2,92501165 ₄ (28)	3,09117656 ₃ (20)	3,14279177 ₇ (14)
b_{200}	$(B + C)/2$	0,418364426 ₁ (43)	0,416544712 ₄ (37)	0,397008624 ₉ (29)	0,395384678 ₉ (17)
b_{002}	$(B - C)/4$	0,0135142786 ₅ (29)	0,0138181416 ₆ (42)	0,0114969275 ₈ (17)	0,0117187662 ₄ (15)
$-b_{040}$	$\Delta_K \cdot 10^3$	0,1809645 ₈ (70)	0,1992172 ₇ (40)	0,2039657 ₀ (45)	0,2235790 ₄ (24)
$-b_{220}$	$\Delta_{JK} \cdot 10^5$	-0,13190 ₉ (10)	-0,123432 ₀ (56)	-0,190523 ₇ (38)	-0,186315 ₉ (20)
$-b_{400}$	$\Delta_J \cdot 10^6$	0,447859 ₁ (57)	0,451225 ₀ (31)	0,406902 ₅ (26)	0,409308 ₀ (14)
$-b_{202}$	$\delta'_J \cdot 10^7$	0,729210 ₅ (95)	0,723139 ₈ (75)	0,606036 ₆ (43)	0,602170 ₈ (30)
$-b_{022}$	$\delta'_K \cdot 10^5$	0,310612 ₁ (92)	0,36994 ₇ (17)	0,291253 ₇ (64)	0,349231 ₂ (67)
b_{060}	$H_K \cdot 10^7$	0,31519 ₇ (34)	0,39597 ₉ (26)	0,37337 ₂ (24)	0,46036 ₂ (14)
b_{240}	$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,15245 ₈ (78)	-0,15870 ₈ (50)	-0,16417 ₄ (41)	-0,18975 ₀ (24)
b_{420}	$H_{JK} \cdot 10^{10}$	0,111 ₀ (13)	-0,080 ₂ (11)	-0,1577 ₀ (73)	-0,0759 ₁ (43)
b_{600}	$H_J \cdot 10^{12}$	0,396 ₄ (15)	0,4334 ₂ (72)	0,2812 ₆ (59)	0,2525 ₃ (32)
b_{042}	$h'_K \cdot 10^8$	0,1658 ₇ (85)	0,2089 ₉ (79)	0,1507 ₃ (70)	0,23959 ₄ (40)
b_{222}	$h'_{JK} \cdot 10^{11}$		-0,565 ₅ (68)		-0,342 ₈ (28)
b_{402}	$h'_J \cdot 10^{12}$	0,1760 ₈ (54)	0,1929 ₉ (23)	0,1156 ₅ (17)	0,12843 ₆ (99)
b_{080}	$L_K \cdot 10^{11}$	-0,9017 ₂ (62)	-1,4367 ₂ (47)	-1,0506 ₆ (44)	-1,6046 ₈ (24)
b_{260}	$L_{KKJ} \cdot 10^{12}$	0,355 ₅ (15)		0,2894 ₈ (65)	0,4551 ₉ (60)
b_{440}	$L_{JK} \cdot 10^{13}$	-0,141 ₇ (18)	-0,226 ₁ (17)		
b_{0100}	$P_K \cdot 10^{14}$	0,348 [f]	0,711 [f]	0,348 [f]	0,711 [f]

Примечание. [f] зафиксированы к значениям для $^{16}\text{O}_3$ [33]; (*) обозначения параметров в модели (1): диагональные вращательные члены имеют тот же вид, что и в А-редукции Уотсона [41]; параметры со штрихом представляют собой комбинации недиагональных констант центробежного искажения Уотсона. В скобках указаны статистические стандартные отклонения параметров, полученные методом наименьших квадратов.

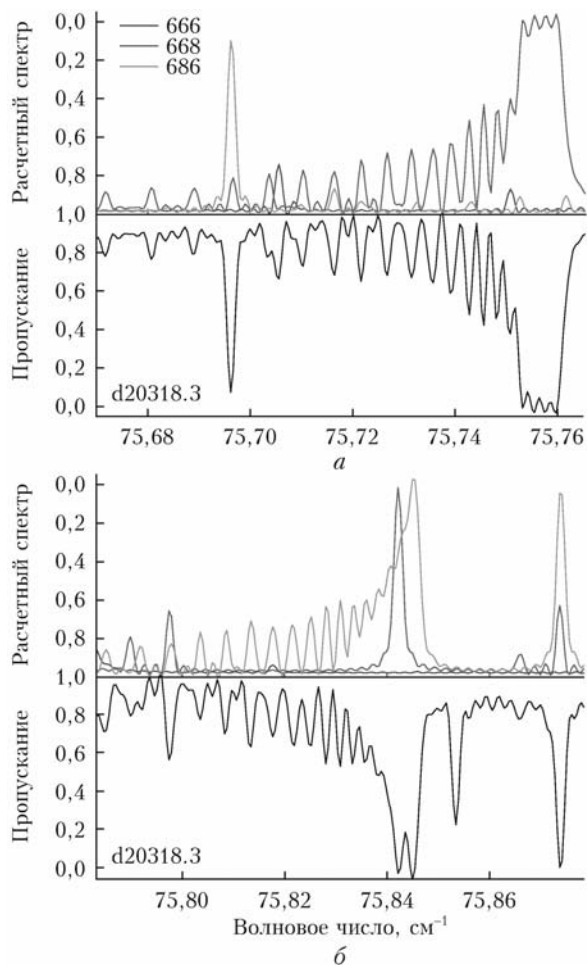


Рис. 4. Сравнение экспериментального спектра озона (d20318.3), зарегистрированного с использованием синхротронной установки SOLEIL, с расчетным спектром в районе $75,8 \text{ см}^{-1}$: а – доминирующий вклад от Q-ветви вращательной полосы изотомера $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, б – $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

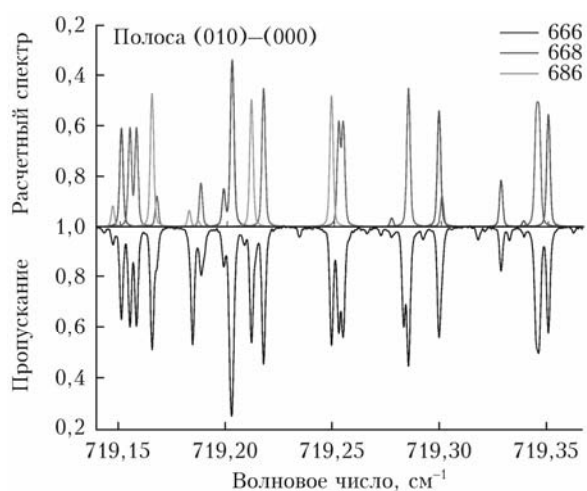


Рис. 5. Сравнение экспериментального спектра озона (d20326.1), зарегистрированного в дальнем ИК-диапазоне около $719,2 \text{ см}^{-1}$, с рассчитанным в настоящей работе спектром (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

Список линий для основной изотопической модификации озона был взят из работы [33], посвященной исследованию спектров $^{16}\text{O}_3$, зарегистрированных на установке SOLEIL. В перспективе планируется выполнить теоретические расчеты интенсивностей линий с использованием *ab initio* дипольного момента [43].

Заключение

Зарегистрированные в диапазоне 1–6 ТГц ($30\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) синхротрона SOLEIL спектры озона, изотопически обогащенного кислородом ^{18}O , в сочетании с новыми экспериментальными спектрами полос ν_2 в дальнем ИК-диапазоне ($550\text{--}880 \text{ см}^{-1}$) позволили значительно расширить набор наблюдаемых КВ-переходов до $J_{\text{макс}} = 67$, $K_{a\text{макс}} = 19$. В результате их совместной обработки с МВ-переходами были получены новые параметры эффективного гамильтониана состояний (000) и (010) изотопомеров $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$. Точность расчетов спектров с полученными параметрами значительно улучшена по сравнению с ранее используемыми эталонными параметрами J.M. Flaud et al. [27].

Полученные параметры, а также теоретические расчеты интенсивностей линий с использованием *ab initio* дипольного момента, будут применяться в построении полных списков переходов для исследованных полос и наполнения спектральных баз данных HITRAN, GEISA, S&MPO.

Благодарности. Авторы благодарят CNRS SOLEIL (Франция) за поддержку экспериментальной установки (проект № 2021156).

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-12-00171-П).

Список литературы

1. Grebenshchikov S.Y., Qu Z.W., Zhu H., Schinke R. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2044–2064. DOI: 10.1039/B701020F.
2. Orphal J., Staehelin J., Tamminen J., Braathen G., De Backer M.R., Bais A., Balis D., Barbe A., Bharthia P.K., Birk M., Burkholder J.B., Chance K., von Clarmann T., Cox A., Degenstein D., Evans R., Flaud J.M., Flittner D., Godin-Beekmann S., Gorshelev V., Gratien A., Hare E., Janssen C., Kyrölä E., McElroy T., McPeters R., Pastel M., Petersen M., Petropavlovskikh I., Picquet-Varrault B., Pitts M., Labow G., Rotger-Languereau M., Leblanc T., Lerot C., Liu X., Moussay P., Redondas A., Van Roozendael M., Sander S.P., Schneider M., Serdyuchenko A., Veeckind P., Viallon J., Viatte C., Wagner G., Weber M., Wielgosz R.I., Zehner C. Absorption cross-sections of ozone in the ultraviolet and visible spectral regions: Status report 2015 // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 105–121. DOI: 10.1016/J.JMS.2016.07.007.
3. Vasilchenko S., Mondelain D., Kassi S., Campargue A. Predissociation and pressure dependence in the low frequency far wing of the Wulf absorption band of ozone near $1.2 \mu\text{m}$ // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.

2021. V. 278. P. 107678. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107678.
4. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. High resolution infrared spectroscopy in support of ozone atmospheric monitoring and validation of the potential energy function // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 911. DOI: 10.3390/MOLECULES27030911.
5. Thiemens M.H., Heidenreich J.E. The mass-independent fractionation of oxygen: A novel isotope effect and its possible cosmo chemical implications // *Science*. 1983. V. 219. P. 1073–1075.
6. Mauersberger K., Krankowsky D., Janssen C., Schinke R. Assessment of the ozone isotope effect // *Adv. Atom. Mol. Optic. Phys.* 2005. V. 50. P. 1–54. DOI: 10.1016/S1049-250X(05)80006-0.
7. Gao Y.Q., Marcus R.A. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation // *Science*. 2001. V. 293. P. 259–263.
8. Carlstad J.M., Boering K.A. Isotope effects and the atmosphere // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2023. V. 74. P. 439–465. DOI: 10.1146/annurev-physchem-061020-053429.
9. Mirahmadi M., Perez-Rios J., Egorov O., Tyuterev V., Kokoouline V. Ozone formation in ternary collisions: Theory and experiment reconciled // *Phys. Rev. Lett.* 2022. V. 128, N 10. P. 108501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.128.108501.
10. Janssen C., Guenther J., Krankowsky D., Mauersberger K. Temperature dependence of ozone rate coefficients and isotope fractionation in ^{16}O – ^{18}O oxygen mixtures // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 367. P. 34–38.
11. Guillon G., Honvault P., Kochanov R., Tyuterev V. First-principles computed rate constant for the $\text{O} + \text{O}_2$ isotopic exchange reaction now matches experiment // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9, N 8. P. 1931–1936. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b00661.
12. Yuen C.H., Lapierre D., Gatti F., Kokoouline V., Tyuterev V.G. The role of ozone vibrational resonances in the isotope exchange reaction $^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} > ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$: The time-dependent picture // *J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 123, N 36. P. 7733–7743. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b06139.
13. Babikov Y.L., Mikhailenko S.N., Barbe A., Tyuterev V.G. S&MPO – an information system for ozone spectroscopy on the WEB // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2014. V. 145. P. 169–196. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.04.024. Available online: <http://smpo.univ-reims.fr>; <http://smpo.iao.ru>.
14. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Cane E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleischer A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kassi S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vigasin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
15. Delahaye T., Armante R., Scott N.A., Jacquinet-Husson N., Chédin A., Crépeau L., Crevoisier C., Douet V., Perrin A., Barbe A., Boudon V., Campargue A., Coudert L.H., Ebert V., Flaud J.-M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia-Tchana F., Kyuberis A., Li G., Lyulin O.M., Manceron L., Mikhailenko S., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Richard C., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Vispoel B., Yachmenev A., Yurchenko S. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. P. 111510. DOI: 10.1016/j.jms.2021.111510.
16. Albert D., Antony B.K., Ba Y.A., Babikov Yu.L., Bollard Ph., Boudon V., Delahaye F., Del Zanna G., Dimitrijevic M.S., Drouin B.J., Dubernet M.-L., Duensing F., Emoto M., Endres C.P., Fazliev A.Z., Glorian J.-M., Gordon I.E., Gratier P., Hill C., Jevremovic D., Joblin C., Kwon D.-H., Kochanov R.V., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Marinkovic B.P., Markwick A., Marquart T., Mason N.J., Mendoza C., Millar T.J., Moreau N., Morozov S.V., Möller T., Müller H.S.P., Mulas G., Murakami I., Pakhomov Yu., Palmeri P., Penguen J., Perevalov V.I., Piskunov N., Postler J., Privezentsev A.I., Quinet P., Ralchenko Yu., Rhee Y.-J., Richard C., Rixon G., Rothman L.S., Roueff E., Ryabchikova T., Sahal-Bréchet S., Scheier P., Schilke P., Schlemmer S., Smith K.W., Schmitt B., Skobelev I.Yu., Srećkovic V.A., Stempels E., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vastel Ch., Vujčić V., Wakelam V., Walton N.A., Zeppen C., Zwölf C.M. A decade with VAMDC: Results and ambitions // *Atoms*. 2020. V. 8. P. 76. DOI: 10.3390/atoms8040076.
17. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.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.
18. Barbe A., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.G. Analyses of infrared spectra of asymmetric ozone isotopologue $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the range 950–3850 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2018. V. 218. P. 231–247.
19. Starikova E., Barbe A., De Backer M.-R., Tyuterev V. Analysis of thirteen absorption bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ozone isotopomer in the 950–3500 cm^{-1} infrared spectral range // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2020. V. 257. P. 107364.
20. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. Infrared spectra of $^{16}\text{O}_3$ in the 900–5600 cm^{-1} range revisited: Empirical corrections to the S&MPO and HITRAN2020 line lists // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2021. V. 276. P. 107936. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107936.
21. Старикова Е.Н., Barbe A. Экспериментальные центры двенадцати полос изотополога озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в диапазоне 3400–5600 cm^{-1} . Сравнение с теоретическими расчетами на основе функции потенциальной энергии молекулы // *Оптика атмосфер. и океана*. 2021. Т. 34, № 12. С. 927–933; Starikova E.N., Barbe A. Twelve experimental band centers of the $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ozone

- isotopologue in the 3400–5600 cm⁻¹ spectral range: Comparison with theoretical predictions from the potential energy surface // *Atmos. Ocean. Opt.* 2022. V. 35, N 2. P. 103–109. DOI: 10.1134/S1024856022020129.
22. Mondelain D., Campargue A., Kassı S., Barbe A., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G. The CW-CRDS spectra of the ¹⁶O/¹⁸O isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm⁻¹. Part 1: ¹⁶O¹⁶O¹⁸O // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 116. P. 49–66.
 23. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kassı S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V. Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: Ultra-sensitive experiments for probing potential energy function and vibrational dynamics // *Phys. Rev. A.* 2020. V. 102, N 5. P. 052804.
 24. Васильченко С., Kassı S., Mondelain D., Campargue A. Лазерная спектроскопия высокого разрешения молекулы озона вблизи порога диссоциации // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. Т. 34, № 5. С. 315–322; Vasilchenko S.S., Kassı S., Mondelain D., Campargue A. High-resolution laser spectroscopy of the ozone molecule at the dissociation threshold // *Atmos. Ocean. Opt.* 2021. V. 34, N 5. P. 373–380.
 25. Depannemaecker J.C., Bellet J. Rotational spectra of ¹⁶O₃ and the five ¹⁸O isotopic species // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 66. P. 106–120.
 26. Chiu C., Cohen E.A. Rotational spectra of mono-¹⁸O-substituted ozones in the v₂ excited vibrational state // *J. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 109. P. 239–245.
 27. Flaud J.M., Camy-Peyret C., N'Gom A., Malathy-devi V., Rinsland C.P., Smith M.A.H. The v₂ bands of ¹⁶O¹⁶O¹⁸O and ¹⁶O¹⁸O¹⁶O // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 133. P. 217–223.
 28. Roy P., Brubach J.B., Rouzières M., Piralı O., Manceron L., Kwabia Tchana F. AILES: La ligne IR et THz sur rayonnement Synchrotron SOLEIL // *Rev. Electricité et Electronique* 2008. V. 2. P. 23.
 29. Brubach J.B., Manceron L., Rouzières M., Piralı O., Balcon D., Kwabia Tchana F., Boudon V., Tudorie M., Huet T., Cuisset A., Roy P. Performance of the AILES THz-IR beamline on Soleil for high resolution spectroscopy // *AIP Conf. Proc.* 2010. V. 1214. P. 81–84.
 30. AILES: French national synchrotron facility. URL: <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/ailes> (last access: 20.09.2023).
 31. Faye M., Bordessoule M., Kanouté B., Brubach J.-B., Roy P., Manceron L. Improved mid infrared detector for high spectral or spatial resolution and synchrotron radiation use // *Rev. Sci. Instr.* 2016. V. 87. P. 063119.
 32. Manceron L., Barbe A., Tyuterev V., Grouiez B., Burgalat J., Rotger M., Roy P. Far infrared spectroscopy of the ozone molecule and its isotopomers between 50 and 800 cm⁻¹ // Abstracts of the 15th ASA Conference (united with 16th HITRAN Conference), 24–26 August 2022, Reims, France. P. 13.
 33. Tyuterev V., Barbe A., Manceron L., Grouiez B., Tashkun S., Burgalat J., Rotger M. Ozone spectroscopy in the terahertz range from first high-resolution Synchrotron SOLEIL experiments combined with far-infrared measurements and *ab initio* intensity calculations // *Spectroch. Acta A.* 2023 (in press).
 34. Plateaux J.-J., Régalia L., Boussin C., Barbe A. Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer: Application to N₂O and CH₃D // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2001. V. 68. P. 507–520.
 35. Chichery A. Analyse des spectres infrarouges haute résolution des formes isotopiques de l'ozone. Application aux études atmosphériques: PhD thesis, Université de Reims, 2000.
 36. Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. GIP: A program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // *SPIE. Proc. Ser.* 1994. V. 2205. P. 188–191. DOI: 10.1117/12.166203.
 37. Tyuterev V., Tashkun S., Rey M., Nikitin A. High-order contact transformations of molecular Hamiltonians: General approach, fast computational algorithm and convergence of ro-vibrational polyad models // *Mol. Phys.* 2022. V. 120. P. e2096140. DOI: 10.1080/00268976.2022.2096140.
 38. Flaud J.M., Bacis R. The ozone molecule: Infrared and microwave spectroscopy // *Spectrochim. Acta. A.* 1998. V. 54. P. 3–16. DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00214-X.
 39. Flaud J.M., Camy-Peyret C. Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules application to the 2v₂, v₁, and v₃ bands of H₂¹⁶O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55. P. 278–310. DOI: 10.1016/0022-2852(75)90270-2.
 40. Sulakhina O.N., Borkov Yu., Tyuterev V.I.G., Barbe A. Third-order derivatives of the dipole moment function for ozone molecule // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 10572–10582.
 41. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 4189–4196.
 42. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Malathy Devi V. Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared. Boston: Academ. Press., 1990. 600 p.
 43. Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A. Accurate *ab initio* dipole moment surfaces of ozone: First principle intensity predictions for rotationally resolved spectra in a large range of overtone and combination bands // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 064304. DOI: 10.1063/1.4973977.

E.N. Starikova, A. Barbe, L. Manceron, B. Grouiez, J. Burgalat, V.G. Tyuterev. Analysis of new measurements of ¹⁸O-substituted isotopic species ¹⁶O¹⁶O¹⁸O and ¹⁶O¹⁸O¹⁶O of ozone in the THz and far-infrared ranges.

High-resolution spectra corresponding to the rotational and the v₂–v₂ bands of the two most abundant isotopic species of ozone with one heavy ¹⁸O oxygen atom were recorded using SOLEIL synchrotron radiation source in the range 30–200 cm⁻¹. Additionally, the v₂ vibrational-rotational bands were recorded between 550 and 880 cm⁻¹ using a classical glowbar source that made it possible to extend and refine information compared to published data on the observed transitions of these bands. The analyses of recorded spectra permitted us to deduce experimental set of energy levels for the ground (000) and the first bending (010) vibrational states, which significantly exceeds literature data in terms of rotational quantum numbers. For both isotopic species, the weighted fits of all experimental line positions were carried out including previously published microwave data. As a result of this work, the improved values of rotational and centrifugal distortion parameters for the states (000) and (010) were obtained that permitted modelling the experimental line positions with a weighted standard deviation of 1.284 (2235 transitions) and 0.908 (4597 transitions), respectively, for ¹⁶O¹⁶O¹⁸O, and 1.168 (824 transitions) and 1.724 (2381 transitions) for ¹⁶O¹⁸O¹⁶O.