

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Экспериментальные центры двенадцати полос изотополога озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в диапазоне $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$. Сравнение с теоретическими расчетами на основе функции потенциальной энергии молекулы

Е.Н. Старикова¹, А. Barbe^{2*}

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

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

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

Два спектра озона, обогащенного кислородом ^{18}O , были зарегистрированы на Фурье-спектрометре Реймского университета в диапазоне $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$. Определены экспериментальные центры двенадцати колебательно-вращательных полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из анализа идентифицированных линий в спектрах. Проведено их сравнение с теоретическими расчетами на основе функции потенциальной энергии молекулы.

Ключевые слова: озон, изотопические модификации, C_s симметрия, Фурье-спектроскопия, потенциальная поверхность; ozone, isotopologues, C_s symmetry, Fourier spectroscopy, potential energy surface, theoretical predictions.

Введение

Озон — один из важнейших компонентов земной атмосферы, защищающий планету от опасного ультрафиолетового излучения. Повышенная концентрация озона в нижних слоях тропосферы может быть причиной токсичного смога, вызывающего негативные последствия для организма человека: болезни дыхательных путей, сердечнососудистые заболевания и др. Кроме того, озон является важным агентом в климатической системе. Это объясняет высокий интерес к молекуле озона в последние десятилетия и значимость глобального и регионального мониторинга изменений озонового слоя и тропосферного озона.

Несмотря на значительные усилия научного сообщества, предпринятые для изучения спектров и свойств молекулы озона, многие важные проблемы остаются не до конца решенными. Например, проблемы понимания и описания эффекта аномального изотопического обогащения в процессе образования озона [1–3], вычисления скоростей диссоциации и рекомбинации молекулы [4, 5], детального описания процессов нелокального термодинамического равновесия в верхних слоях атмосферы [6] или поиска оптимальных каналов многофотонного лазерного возбуждения озона. Для решения многих из этих проблем требуется детальная информация

о высоковозбужденных колебательно-вращательных (КВ) состояниях изотопических модификаций озона. Эти вопросы играют ключевую роль в молекулярной динамике и химии верхней атмосферы.

Несмотря на небольшое содержание в атмосфере Земли редких изотопологов озона, экспериментальная информация об их колебательных уровнях, которая может быть получена из анализа спектров в широком диапазоне частот, особенно для изотопических замещений с нарушением молекулярной симметрии, необходима для понимания реакций изотопического обмена и для валидации функции потенциальной энергии молекулы.

Настоящая работа продолжает цикл исследований спектров озона в инфракрасной области как с помощью Фурье-спектроскопии [7–10], так и с использованием высокочувствительной CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) техники [11–13] в области высоких энергий. Полный список литературы, параметры спектральных линий, рассчитанные списки линий внесены в информационную систему «Спектроскопия и молекулярные свойства озона» S&MPO [14], а также представлены в базах данных HITRAN [15], GEISA [16], значительная часть которых доступна через европейский веб-портал VAMDC [17].

Асимметричный изотополог озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, принадлежащий к группе симметрии C_s , был предметом нескольких исследований. Опубликованы результаты полного колебательно-вращательного анализа полос ν_2 [18], ν_1 и ν_3 [19] и сильной

* Евгения Николаевна Старикова (starikova_e@iao.ru); Alain Barbe (alain.barbe@univ-reims.fr).

комбинационной полосы $\nu_1 + \nu_3$ [20] в низкочастотном диапазоне; промежуточные результаты анализа полосы $5\nu_3$ [21] и оценочные значения некоторых центров полос [22, 23]. В нашей недавней работе [8] приведены результаты подробного анализа пятнадцати КВ-полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в области $950\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Несколько КВ-полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ были зарегистрированы CRDS-спектрометром в диапазоне $5930\text{--}6340\text{ см}^{-1}$ [11].

В настоящей работе представлены центры двенадцати колебательно-вращательных полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, полученных из предварительного анализа спектров поглощения изотопически обогащенного озона, зарегистрированных в диапазоне $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$.

1. Эксперимент

Исследуемые в работе спектры были зарегистрированы на Фурье-спектрометре в лаборатории GSMA (Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique) Реймского университета. Характеристики экспериментальной установки приведены в [24, 25], детальная информация о регистрации и анализе спектров модификаций озона с однократным изотопическим замещением атомом кислорода ^{18}O изложена в [7, 8, 11].

В настоящей работе исследуются два спектра, 970707.9 и 970704.9, которые охватывают диапазон $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Спектры были зарегистрированы с разрешением $0,006\text{ см}^{-1}$ и $0,004\text{ см}^{-1}$ и соотношением сигнал/шум ≈ 300 . Их основные характеристики приведены в табл. 1. В обоих случаях использовался источник излучения типа «светящийся стержень», светоделитель CaF_2 , детектор InSb и два различных оптических фильтра, по одному на каждый из исследуемых спектральных интервалов.

Регистрировались спектры одного и того же обогащенного состава озона, полученного из смеси изотопологов кислорода $^{16}\text{O}_2$ (79,1%) и $^{18}\text{O}_2$ (20,9%), что статистически приводит к значениям парциальных давлений, указанным в табл. 1. В обоих спектрах присутствуют линии таких примесей, как N_2^{16}O , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, и их изотопических модификаций с кислородом ^{18}O . Положения линий этих примесей хорошо известны [15] и использовались для калибровки спектров.

Озон создавался слабым электрическим разрядом (12 кВ, 400 Гц, температура жидкого азота 77 К [14, 26]), что позволило полностью перевести кислород в озон в начальной фазе измерений. В спектрах, в дополнение к основному изотопологу озона $^{16}\text{O}_3$, присутствуют еще пять более тя-

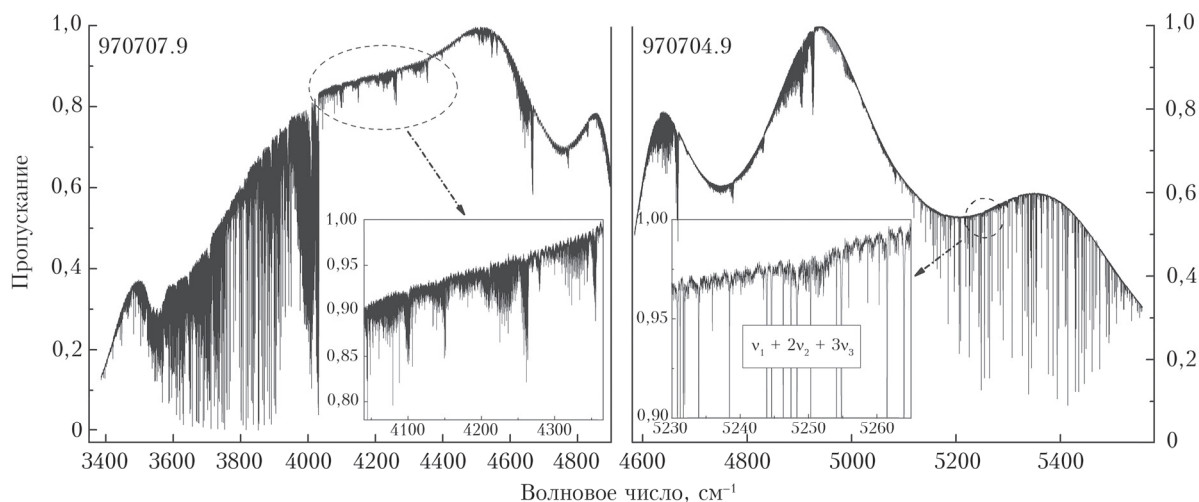


Рис. 1. Фурье-спектры озона в диапазонах $3400\text{--}4900\text{ см}^{-1}$ (970707.9) и $4600\text{--}5600\text{ см}^{-1}$ (970704.9). Длина оптического пути — 3216 см, температура — 296 К. Для примера приведены небольшие участки спектров со слабыми полосами озона, интенсивность которых падает с продвижением в более высокий частотный диапазон

Таблица 1

Характеристики исследуемых спектров поглощения в диапазоне $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$

Номер спектра	Диапазон, см^{-1}	Оптический путь, см	Давление 666, торр	Давление 668, торр	Полное давление озона, торр
970707.9	3400–4900	3216	14,06	7,43	28,41
970704.9	4600–5600	3216	14,55	7,69	29,39

Примечание. 666 обозначает $^{16}\text{O}_3$, 668 — $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$.

желых изотопических модификаций, содержащих атомы кислорода ^{18}O . Чтобы экспериментально разделить спектральные полосы четырех изотопологов с полными молекулярными массами озона 48, 50, 52, и 54, необходимо провести как минимум четыре измерения с существенно различным содержанием ^{18}O для получения разных парциальных давлений в ячейке. На практике требуется намного больше экспериментов из-за насыщения сильных полос или недостаточного отношения сигнал-шум для слабых полос. Такие полные наборы экспериментов, нацеленных на конкретный диапазон, проводятся редко, так как они очень дороги и технически трудны. Однако даже они не позволяют разделить полосы изотопомеров разной симметрии (например, $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$). При работе с такими спектрами для идентификации полос, принадлежащих разным изотопологам, необходимы достаточно точные теоретические предсказания их центров и колебательной зависимости вращательных параметров на основе поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы.

В ряде работ по анализу спектров поглощения [7, 10], зарегистрированных в лаборатории GSMA, использовалась программа MultiFit [25] для одновременной обработки интенсивности линий в образцах с различным давлением. Это позволяло определять положения линий с точностью порядка 10^{-5} см^{-1} и относительные интенсивности с точностью на уровне 1–3%, по крайней мере, для изолированных линий низкочастотных полос. При регистрации спектров экспериментально неразделенных изотопических смесей озона этот метод неэффективен из-за большой плотности линий в спектрах и наложения полос; положения линий в спектрах определялись с помощью графического моделирования локальных минимумов функции пропускания программой MultiFit. Опыт предыдущего анализа показывает, что точность определения положений линий в спектре таким методом составляет $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ для лучших изолированных линий и порядка 10^{-3} см^{-1} для остальных идентифицированных переходов.

2. Анализ и моделирование

Процедура идентификации линий в спектрах и моделирования полученных экспериментальных данных подробно изложена в [7, 8]. Здесь кратко остановимся на основных моментах.

На первом этапе идентификации линий какой-либо полосы в спектре использовался набор КВ-переходов, рассчитанный моделью эффективного гамилтониана (ЭГ) в виде стандартного разложения Уотсона по компонентам углового момента, соответствующего А-типу редукции [27]. В качестве начальных параметров (центр и вращательные константы для каждой полосы) использовались значения, вычисленные из ППЭ.

Для $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ теоретические значения были предсказаны двумя различными вариационными

методами для двух типов ППЭ. В [28] колебательные уровни энергии и ν -зависящие вращательные параметры для изотопологов озона $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ рассчитаны в гиперсферических координатах до предела диссоциации (8500 см^{-1}) с полным учетом инверсионно-перестановочной симметрии одинаковых ядер исходя из *ab initio* ППЭ, опубликованной в [29]. В [30] приведены колебательные уровни всех изотопических модификаций озона, содержащих атомы кислорода ^{16}O и ^{18}O , рассчитанные до 8000 см^{-1} . Они были получены вариационным методом из эмпирически оптимизированной ППЭ. При этом на начальном этапе использовались те же *ab initio* электронные энергии, что и в [29], с последующим варьированием параметров ППЭ для минимизации отклонений колебательных уровней энергии (ниже 5000 см^{-1}) от экспериментальных значений только основной изотопической модификации $^{16}\text{O}_3$.

Затем мы использовали программу ASSIGN [31], которая работает по принципу комбинационных разностей для поиска возможных переходов на один и тот же КВ-уровень в ветвях и подветвях полос. Для очень плотных спектров из-за наложения линий шести изотопических модификаций озона программа позволяет определить только некоторые серии переходов. Дальнейшая идентификация линий проводилась путем экстраполяции на основе предварительной эффективной модели гамилтониана, основанной на *ab initio* параметрах. С использованием полученных при моделировании варьируемых параметров этой модели рассчитывались новые серии КВ-переходов, и процедура идентификации новых линий выполнялась последовательно, итерация за итерацией.

Резонансные взаимодействия учитывались в модели ЭГ с помощью недиагональных блоков по верхним колебательным состояниям, которые включают в себя параметры ангармонического взаимодействия и взаимодействия Кориолиса. Детальное описание их зависимости от компонент углового момента в используемых ЭГ приведено в [7, 11, 14].

Начальные параметры для «темных» (экспериментально не детектируемых) состояний, которые могут сильно влиять на положения и интенсивности наблюдаемых линий, также фиксировались к значениям, рассчитанным из ППЭ, включая колебательные уровни и вращательные константы. В предыдущей работе в более низком спектральном диапазоне [8] в модели ЭГ включались также параметры резонансных взаимодействий, полученные из ППЭ методом контактных преобразований [32]. В нашем диапазоне колебательные полиады перекрываются, и теоретические предсказания для резонансных параметров в литературе неизвестны, что существенно осложняет анализ спектров. Для операторов эффективного дипольного момента переходов использовались модели, рассмотренные в [26, 33], там же приведены правила отбора для колебательно-вращательных переходов и спиновые статистические веса.

На всех этапах работы со спектрами для контроля правильности выполненной идентификации и моделирования частот переходов применялась программа MultiFit. Она позволяет визуализировать «синтетический» спектр, рассчитанный с использованием параметров эффективной модели для частот переходов и параметров дипольного момента перехода, и сравнить его с экспериментальным. Из-за высокой плотности спектров эффективные параметры дипольного момента перехода в работе оценивались путем графической симуляции функции пропускания и сравнения наблюдаемых спектров с расчетными.

3. Результаты и перспективы

Проводя процедуру анализа, описанную в разд. 2, в исследуемых спектрах было идентифицировано более 5000 линий, соответствующих двенадцати полосам изотополога $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, определено около 4000 соответствующих КВ-уровней энергии. Диапазон вращательных квантовых чисел идентифицированных переходов в среднем варьируется для J от 1 до 30, для K_a от 0 до 8.

Идентификация спектров и моделирование частот переходов в рамках моделей эффективных гамильтонианов на данном этапе до конца не завершены, так как основная сложность в анализе изотопологов симметрии C_S связана с тем, что из-за понижения симметрии ангармонические взаимодействия между некоторыми близлежащими полосами, запрещенные в случае C_{2v} , становятся разрешенными [22, 33, 34]. Поэтому ангармонические резонансные взаимодействия и резонансы Кориолиса могут возникать одновременно, независимо от четности квантового числа v_3 . К тому же для C_S изотопических модификаций озона обе компоненты дипольного момента $\mu^{(A)}$ и $\mu^{(B)}$ могут быть активными для всех КВ-полос, которые та-

ким образом становятся гибридными. Это означает, что переходы как A -, так и B -типа с соответствующими правилами отбора [26] являются разрешенными по симметрии для всех полос. Следовательно, в случае $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ существует в два раза больше уровней энергии и в два раза больше разрешенных переходов, чем для симметричных изотопологов. Все это приводит к тому, что идентификация и обработка экспериментальных данных становится более трудоемкой и требует больших временных ресурсов.

Идентифицированные на данном этапе серии КВ-переходов, а также эмпирические параметры ЭГ для каждой полосы позволяют определить их экспериментальные центры с точностью, достаточной для валидации теоретических предсказаний. Центр холодной полосы соответствует колебательному уровню энергии верхнего состояния ($s, J = 0$). Линии, соответствующие переходам с $J = 0$, не наблюдаются в этом диапазоне частот из-за относительно малой доли молекул, участвующих в этих переходах. Опыт предыдущих работ по анализу различных измерений поглощения озона в ИК-области показывает, что если в спектре идентифицированы серии переходов с $J \sim 4-20$ и $K_a \sim 0-5$, то эффективные модели, параметры которых корректно описывают эти серии, позволяют провести эмпирическую экстраполяцию к центру полосы в пределе $J \rightarrow 0$ с точностью $0,001-0,003 \text{ см}^{-1}$.

В табл. 2 приведены полученные в настоящей работе двенадцать экспериментальных центров полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, оценка точности их определения, а также сравнение с теоретическими предсказаниями. Последние были получены из двух вариантов ППЭ молекулы в предположении ее изотопической инвариантности. Первый расчет колебательных уровней из [28] проведен с использованием *ab initio* ППЭ [29] в приближении Борна–Оппенгеймера (БО), которая не зависит от масс ядер.

Таблица 2

Сравнение экспериментальных центров полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ с теоретическими предсказаниями из функции потенциальной энергии

Глоб. идент.*	$E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	Погреш. опр. $E_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	Колеб. идент.**	Эмп. оптим. ППЭ [30]	$E_{\text{эксп}} - E_{[30]}, \text{см}^{-1}$	<i>Ab initio</i> ППЭ [29]***	$E_{\text{эксп}} - E_{[29]}, \text{см}^{-1}$
34	3932,990	0,002	(004)	3932,95	0,04	3932,82	0,17
36	4002,414	0,001	(103)	4002,50	-0,08	4001,95	0,46
39	4092,467	0,002	(202)	4092,42	0,04	4091,51	0,95
41	4198,880	0,004	(301)	4198,80	0,08	4198,41	0,46
42	4270,974	0,003	(023)	4270,92	0,05	4269,58	1,39
50	4620,672	0,010	(014)	4620,21	0,46	4618,57	2,08
51	4624,364	0,003	(113)	4624,45	-0,08	4623,64	0,73
55	4824,383	0,003	(005)	4824,21	0,17	4824,94	-0,56
58	4908,418	0,002	(203_1)	4908,51	-0,09	4908,85	-0,44
63	5016,091	0,002	(203_2)	5016,14	-0,04	5014,21	1,88
70	5242,639	0,002	(213)	5242,65	-0,01	5241,93	0,70
76	5428,400	0,003	(105)	5428,36	0,04	5429,06	-0,66

СКО = 0,15

СКО = 1,05

* Порядковый номер глобального вариационного расчета из функции потенциальной энергии.

** Предварительная идентификация в терминах нормальных мод (v_1, v_2, v_3).

*** Вариационный расчет [28] из *ab initio* ППЭ [29].

Второй расчет [30] выполнен из ППЭ, которая также была получена *ab initio* методами на геометрической сетке колебательных смещений ядер молекулы, но с последующей эмпирической оптимизацией, использующей только низколежащие уровни основного изотополога $^{16}\text{O}_3$. Такая форма эмпирической оптимизации может косвенно учитывать часть вкладов в ППЭ за пределами приближения БО.

Среднеквадратичное отклонение (СКО) между теоретическими и экспериментальными центрами полос составляет $1,05\text{ см}^{-1}$ для уровней из *ab initio* ППЭ [29] и $0,15\text{ см}^{-1}$ для уровней, рассчитанных из эмпирически откорректированной поверхности [30]. Наглядное сравнение центров полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в широком спектральном диапазоне $1000\text{--}5600\text{ см}^{-1}$ показано на рис. 2. Эти результаты подтверждают достоверность *ab initio* ППЭ, полученной в [29, 30], и эффективность предсказательного расчета для асимметричных изотопических модификаций, позволяющего провести частичную идентификацию полос в сложных изотопически обогащенных смесях.

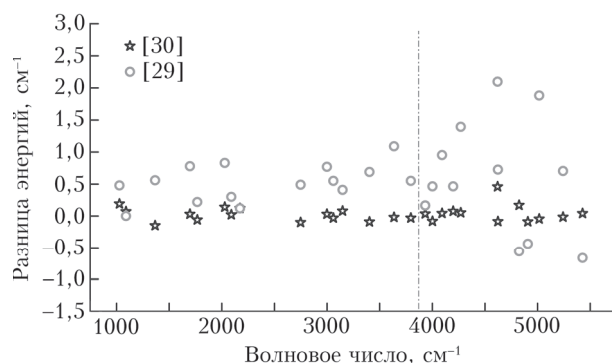


Рис. 2. Экспериментальные центры полос $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в диапазоне $1000\text{--}5600\text{ см}^{-1}$ в сравнении со значениями, вычисленными с использованием: *ab initio* ППЭ [29] и эмпирически откорректированной поверхности [30]. Слева от прямой представлены результаты сравнения центров, определенных ранее в [8], справа — полученных в настоящей работе

В будущем планируется продолжение исследований в двух направлениях. Первое — детальное моделирование экспериментальных частот и интенсивностей линий в рассматриваемом диапазоне регистрации Фурье-спектрометра (до 5600 см^{-1}). Более полному анализу вращательной структуры спектров и построению списков линий для баз спектральных данных могут способствовать высокоточные теоретические предсказания интенсивностей линий для всего набора изотопических модификаций озона, как это было недавно сделано для $^{16}\text{O}_3$ [35, 36].

Второе направление — проведение анализа лазерных CRDS-спектров изотопологов озона в более высокочастотном диапазоне для энергий, близких к пределу диссоциации молекулы. Экспериментальные данные по уровням энергии и вероятностям

квантовых переходов, которые можно извлечь из этих спектров, могут использоваться в задачах молекулярной динамики [4, 5] и исследовании реакций обмена атомами ^{16}O и ^{18}O в столкновительных процессах [4, 37], приводящих к формированию изотопологов озона. Анализ таких спектров потребует также дальнейшего развития эффективных моделей в высокоэнергетической области, где функция потенциальной энергии имеет достаточно плоскую форму в зависимости от углов, делая возможными большие амплитуды изгибных движений вплоть до линейных геометрических конфигураций [28]. Для этого будут рассмотрены методы улучшения сходимости разложений ЭГ, которые использовались в расчетах вращательных энергий нежестких молекул [38–40].

Колебательная идентификация полос в терминах нормальных мод (ν_1, ν_2, ν_3), представленная в табл. 2, основана на экстраполяции квантовых чисел основного изотополога $^{16}\text{O}_3$ и является предварительной. В дальнейшем планируется более полный анализ возбужденных колебательных состояний с исследованием форм волновых функций [28] и классических траекторий [41] колебаний ядер и их качественных трансформаций при возрастании энергий.

Результаты работы могут быть использованы для исследования более тонких эффектов в спектрах, связанных с отклонениями [42, 43] от приближения БО и учетом вкладов, зависящих от массы молекулы, в функции потенциальной энергии.

Заключение

В результате анализа Фурье-спектров озона, обогащенного кислородом ^{18}O , было идентифицировано более 5000 колебательно-вращательных переходов $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Моделирование частот переходов позволило определить экспериментальные центры двенадцати КВ-полос, локализованных в диапазоне $3400\text{--}5600\text{ см}^{-1}$. Проведенное сравнение экспериментальных центров полос с расчетными значениями из ППЭ подтверждает достоверность теоретических предсказаний для асимметричных изотопических модификаций озона.

Исследования Е.Н. Стариковой поддержаны финансированием в рамках государственного задания ИОА СО РАН. Лаборатория GSMA Реймского университета выражает благодарность программе CNRS российско-французского сотрудничества LIA SAMIA.

1. Gao Y.Q., Marcus R.A. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation // Science. 2001. V. 293. P. 259–263.
2. Janssen Ch., Guenther J., Mauersberger K., Krankowsky D. Kinetic origin of the ozone isotope effect: A critical analysis of enrichments and rate coefficients // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 4718.
3. Miklavc A., Peyerimhoff S.D. Rates of formation of ozone isotopomers: A theoretical interpretation // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 55–62.

4. Schinke R., Grebenshchikov S.Yu., Ivanov M.V., Fleurat-Lessard P. Dynamical studies of the ozone isotope effect // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2006. V. 57. P. 625–661.
5. Marcus R.A. Theory of mass-independent fractionation of isotopes, phase space accessibility, and a role of isotopic symmetry // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2013. V. 110, N 44. P. 11703–11707.
6. Lopez-Puertas M., Funke B., Gil-Lopez S., Lopez-Valverde M.A., von Clarmann T., Fischer H., Oelhaf H., Stiller G., Kaufmann M., Koukouli M.E., Flaud J.-M. Atmospheric non-local thermodynamic equilibrium emissions as observed by the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) // *C. R. Acad. Sci. Paris.* 2005. V. 6. P. 848–863.
7. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., Janssen C., Tashkun S., Kochanov R., Gamache R., Orphal J. Ozone spectroscopy in the electronic ground state: High resolution spectra analyses and update of line parameters since 2003 // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 172–190.
8. Barbe A., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.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.
9. 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.
10. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V.I. 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. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107936.
11. Mondelain D., Campargue A., Kassi S., Barbe A., Starikova E., De Backer M.-R., Tyuterev V.I.G. The CW-CRDS spectra of the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm^{-1} . Part 1: $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 116. P. 49–66.
12. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kassi 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.
13. Васильченко С., Касси С., Монделейн Д., Кампаргю А. Лазерная спектроскопия высокого разрешения молекулы озона вблизи порога диссоциации // *Оптика атмосф. и океана.* 2021. V. 34, № 5. P. 315–322.
14. Babikov Y., Mikhailenko S., Barbe A., Tyuterev V.I.G. S&MPO – an information system for ozone spectroscopy on the WEB // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2014. V. 145. P. 169–196.
15. 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., Fleisher 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., Tybiás R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Viganin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
16. 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., Couderc L.H., Ebert V., Flaud J.-M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia Tchana F., Kyberis 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.I.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.
17. Albert D., Antony B.K., Yaye Awa Ba, Babikov Yu.L., Bollard Ph., Boudon V., Delahaye F., Del Zanna G., Dimitrijević M.S., Drouin B.J., Dubernet M.-L., Duenensing F., Emoto M., Endres C.P., Fazliev A.Z., Glorian J.-M., Gordon I.E., Gratier P., Hill C., Jevremović D., Joblin C., Kwon D.-H., Kochanov R.V., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Marinković 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., Srecković V.A., Stempels E., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vastel Ch., Vujčić V., Wakelam V., Walton N.A., Zeippen C., Zwölf C.M. A decade with VAMDC: Results and ambitions // *Atoms.* 2020. V. 8, N 4. P. 76.
18. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., N’Gom A., Devi V.M., Pinsland C.P., Smith M.A. The ν_2 bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1989. V. 133. P. 217–223.
19. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Perrin A., Devi V.M., Pinsland C.P., Smith M.A.H. The hybrid-type bands ν_1 and ν_3 of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: Line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1986. V. 118. P. 345–354.
20. Flaud J.-M., Bourgeois M.-T., Barbe A., Plateaux J., Camy-Peyret C. The $\nu_1 + \nu_3$ bands of $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 165. P. 464–469.
21. De Backer-Barilly M.-R., Barbe A., Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G., Chichery A. The $5\nu_3$ bands of ^{18}O enriched ozone: Line positions of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, and $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ // *Mol. Phys.* 2002. V. 100. P. 3499–3506.
22. Chichery A., Barbe A., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. High resolution IR spectra of ^{18}O -enriched ozone: Band centres of $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, and $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 2005. P. 347–349.

23. Barbe A., De Backer-Barilly M.-R., Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A. Observations of infrared bands of asymmetrical ozone isotopologues $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ // Appl. Opt. 2003. V. 42. P. 5136–5139.
24. Plateaux J.-J., Barbe A., Delahaigie A. Reims high resolution Fourier transform spectrometer data reduction for ozone // Spectrochim. Acta. Part A 1995. V. 51. P. 1153–1169.
25. Plateaux J.-J., Régalia L., Boussin C., Barbe A. Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer: Application to N_2O and CH_3D // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2001. V. 68. P. 507–520.
26. Flaud J.-M., Bacis R. The ozone molecule: infrared and microwave spectroscopy. Spectrochim. Acta. Part A. 1998. V. 54. P. 3–16.
27. Watson J.K.G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4189–4196.
28. Kokoouline V., Lapierre D., Alijah A., Tyuterev V. Localized and delocalized bound states of the main isotopologue $^{48}\text{O}_3$ and of ^{18}O -enriched $^{50}\text{O}_3$ isotopomers of the ozone molecule near the dissociation threshold // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22, N 28. P. 15885–15899.
29. Tyuterev V.I.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A., Holka F., Szalay P.G. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate *ab initio* vibrational predictions at high energy range // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 134307.
30. Tyuterev V.I.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A. Analytical representation for the ozone electronic ground state potential function in the spectroscopically accessible range and extended vibration predictions // Proc. XVII Intern. HighRus Conf., St. Petersburg, July 2012. 25 p.
31. Chichery A. Analyse des spectres infrarouges haute résolution des formes isotopiques de l'ozone. Application aux études atmosphériques: PhD thesis. Université de Reims, 2000.
32. Tyuterev V.I.G., Tashkun S.A., Seghir H. High-order contact transformations: General algorithm, computer implementation and triatomic tests // Proc. SPIE. 2004. V. 5311. P. 164–75.
33. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Rinsland C.P., Smith M.A.H., Devi M. Atlas of ozone spectral parameters from microwave to medium infrared. Boston: Academic press, 1990. 600 p.
34. Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C. Calculated energy levels and intensities for the ν_1 and $2\nu_2$ bands of HDO // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 112. P. 153–162.
35. Tyuterev V.I.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, N 6. P. 064304.
36. Tyuterev V., Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Babikov Yu. Towards the intensity consistency of the ozone bands in the infrared range: *Ab initio* corrections to the S&MPO database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2021. V. 272. P. 107801.
37. Yuen C.H., Lapierre D., Gatti F., Kokoouline V., Tyuterev V.I.G. The role of ozone vibrational resonances in the isotope exchange reaction $^{16}\text{O}^{16}\text{O} + ^{18}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}^{16}\text{O} + ^{16}\text{O}$: The time-dependent picture // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123, N 36. P. 7733–7743.
38. Starikov V.I., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. Description of vibration-rotation energies of nonrigid triatomic molecules using the generating function method. Bending states and second triad of water // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151, N 1. P. 130–147.
39. Mellau G., Mikhailenko S.N., Starikova E.N., Tashkun S.A., Over H., Tyuterev V.I.G. Rotational levels of the (000) and (010) states of D_2^{16}O from hot emission spectra in the 320–860 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 2004. V. 224, N 1. P. 32–60.
40. Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G., Starikov V.I., Albert K.K., Winnewisser B.P., Winnewisser M., Mellau G., Camy-Peyret C., Lanquetin R., Flaud J.-M., Brault J.W. Water spectra in the region 4200–6250 cm^{-1} , extended analysis of $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$, and $3\nu_2$ bands and confirmation of highly excited states from flame spectra and from atmospheric long-path observations // J. Mol. Spectrosc. 2002. V. 213, N 2. P. 91–121.
41. Egorov O.V., Mauguire F., Tyuterev V.G. Periodic orbits and bifurcations of the vibrational modes of the ozone molecule at high energies // Russ. Phys. J. 2020. V. 62, N 10. P. 1917–1925.
42. Holka F., Szalay P.G., Fremont J., Rey M., Peterson K.A., Tyuterev V.G. Accurate *ab initio* determination of the adiabatic potential energy function and the Born–Oppenheimer breakdown corrections for the electronic ground state of LiH isotopologues // J. Chem. Phys. 2011. V. 134, N 9. P. 94306.
43. Tajti A., Szalay P.G., Kochanov R., Tyuterev V.G. Diagonal Born–Oppenheimer corrections to the ground electronic state potential energy surfaces of ozone: Improvement of *ab initio* vibrational band centers for the $^{16}\text{O}_3$, $^{17}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ isotopologues // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22, N 42. P. 24257–24269.

E.N. Starikova, A. Barbe. 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 calculations from the potential energy surface of the molecule.

Two spectra of the ^{18}O -enriched ozone were recorded at the Fourier spectrometer of Reims in the range 3400–5600 cm^{-1} . The experimental centers of 12 vibrational-rotational bands of the $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ isotopologue were determined from the analysis of the spectra. They were compared with theoretical calculations based on the potential energy surface of the molecule.