

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Инфракрасная и микроволновая спектроскопия озона: исторический аспект

С.В. Иванов, В.Я. Панченко

*Аналитический обзор истории развития инфракрасной и микроволновой (колебательно-вращательной) спектроскопии озона с середины XIX в. до наших дней. Рассмотрено развитие как линейной, так и нелинейной спектроскопии; в необходимой степени затронуты также соседние области физики и химии озона (мониторинг в атмосфере, лазерное стимулирование химических реакций, исследование релаксационных процессов и др.). Дана оценка современного состояния колебательно-вращательной спектроскопии озона в целом и перспектив ее развития. Обзор содержит значительное количество справочного материала.*

PACS numbers: 33.20.B, 33.20.E, 82.40.We, 94.10.Fa

## Содержание

1. Введение (725).
  2. Краткие сведения о структуре молекулы  $O_3$  и ее колебательно-вращательных спектрах (726).
  3. История развития колебательно-вращательной спектроскопии озона (727).  
3.1. Линейная спектроскопия. 3.2. Нелинейная спектроскопия.
  4. Современное состояние и перспективы развития (738).
  5. Заключение (739).
- Список литературы (739).

## 1. Введение

Озон является важной компонентой атмосферного воздуха, надежно защищая человека и все живое на Земле от избытка ультрафиолетового излучения. Интерес к озону и его роли в физико-химических процессах атмосферы, включая глобальные процессы формирования климата, был всегда велик. В последнее время он особенно возрос в связи с угрозой разрушения озонового слоя промышленными выбросами в атмосферу различных газов и аэрозолей, полетами сверхзвуковой авиации и другими факторами антропогенного характера. Среди прочих методов исследования озона оптические методы инфракрасного (ИК) и микроволнового (МВ) диапазонов занимают особое место. Это связано с тем, что озон имеет ряд сильных колебательно-вращательных полос

поглощения в ИК области спектра и сильную вращательную полосу в микроволновой и дальней ИК области. В частности, благодаря этим полосам озон играет важную роль в термодинамике и оптике атмосферы. Сильное ИК и МВ поглощение озона используется в различных оптических методах контроля его содержания в атмосфере. Наконец, детальный анализ колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров молекулы озона дает важную информацию о ее внутренней структуре. История инфракрасной спектроскопии озона насчитывает уже более 120 лет. За это время был накоплен, осмыслен и теоретически обработан обширный и разнообразный экспериментальный материал. Развитие происходило как бы по лавинообразному механизму, все более и более охватывая смежные научные области и рождая новые направления исследований. Сказанное хорошо иллюстрирует рис. 1, где отражен рост числа публикаций в открытой печати по ИК и МВ спектроскопии озона и физике озона в целом за период с 1950-го по 1991 г.

Обращение к истории спектроскопии озона помимо образовательной стороны, ценной для всякого исследователя, имеет еще и научно-прогностическую сторону. В предлагаемом обзоре дан ретроспективный анализ развития исследований по колебательно-вращательной (ИК и МВ) спектроскопии озона, сделана оценка современного ее состояния и предпринята попытка определить ближайшие перспективы развития этого направления. Необходимо отметить, что колебательно-вращательная спектроскопия озона всегда была тесно связана с другими областями физики и химии озона и поэтому обзор спектроскопии должен даваться с учетом этих взаимосвязей. В то же время дать одинаково подробный обзор всех соседних областей представляется исключительно трудным, во всяком случае в рамках журнального варианта. Так, в настоящем обзоре мы вынуждены лишь кратко затронуть такие области, как оптические методы

С.В. Иванов, В.Я. Панченко. Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам РАН, ОПЛТ НИЦТЛ РАН, 142092, г. Троицк, Московская обл., ул. Пионерская, 2  
Тел. (095) 556-32-23; (095) 334-09-92

Статья поступила 13 декабря 1993 г.,  
после доработки 2 февраля 1994 г.

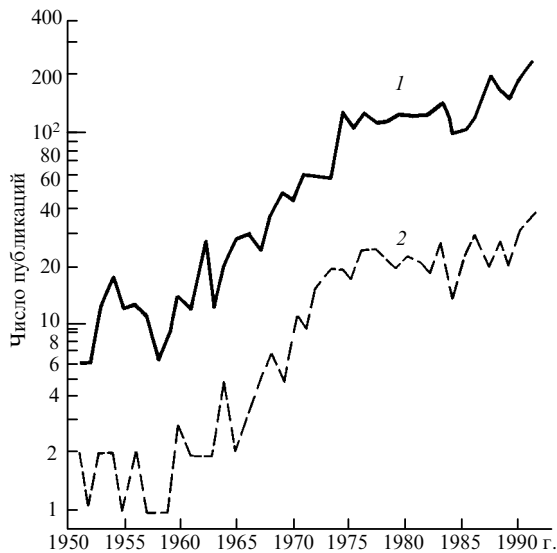


Рис. 1. Динамика роста числа публикаций в открытой печати по физике озона в целом (1) и инфракрасной и микроволновой спектроскопии озона (2) с 1950 г. (с момента появления рубрики "Ozone" в реферативном издании "Physics Abstracts. Science Abstracts. Series A. Subject Index"). Данные взяты из указанного издания за период 1950–1991 гг.

контроля озона в атмосфере, стимулирование химических реакций озона ИК излучением, комбинированные оптические методы исследования озона и др. Чтобы компенсировать этот недостаток полноты, мы старались давать по возможности подробные ссылки на литературу. Для удобства чтения предлагаемого материала текст исторического обзора предваряется разделом, где даны краткие сведения о структуре молекулы озона и ее колебательно-вращательных спектрах.

## 2. Краткие сведения о структуре молекулы $O_3$ и ее колебательно-вращательных спектрах

Молекула озона по своему строению является изогнутой трехатомной молекулой. Большинство ее изотопных модификаций является симметричным. Таковы, например,  $^{16}O_3$ ,  $^{18}O_3$ ,  $^{17}O_3$ . В других случаях ( $^{16}O^{16}O^{18}O$ ,  $^{18}O^{18}O^{16}O$  и др.) конфигурация молекулы несимметрична. В наиболее распространенной в естественных условиях (99,28 %) основной модификации озона  $^{16}O_3$

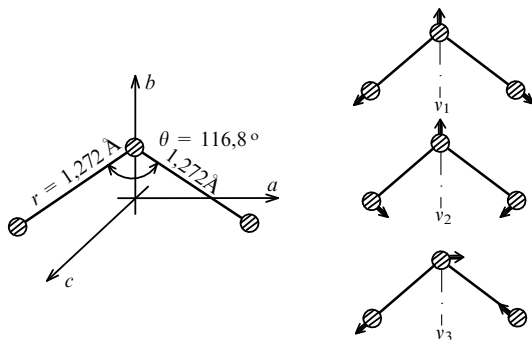


Рис. 2. Равновесная геометрия молекулы  $^{16}O_3$  в основном электронном состоянии [72] и схема ее нормальных колебаний. Оси  $a$ ,  $b$ ,  $c$  соответствуют главным осям тензора инерции молекулы

Таблица I. Средние геометрические параметры молекулы  $^{16}O_3$  в различных колебательных состояниях [72]

Колебательное состояние	$r$ , Å	$\theta$
(000)	1,2792	116°46'
(100)	1,2844	116°37'
(010)	1,2807	117°04'
(001)	1,2875	116°37'
(020)	1,2821	117°22'

атомы расположены по вершинам равнобедренного тупоугольного треугольника с боковыми сторонами 1,2717 Å и углом между ними 116°47' (рис. 2). Молекула озона имеет три невырожденных нормальных колебания, которые активны как в спектре поглощения, так и в спектре комбинационного рассеяния. Колебательный спектр озона описывается тремя квантовыми числами  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  (или  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ), характеризующими степень возбуждения валентного симметричного ( $\nu_1$ ), изгибного ( $\nu_2$ ) и валентного асимметричного ( $\nu_3$ ) типов нормальных колебаний соответственно. Наиболее сильными являются переходы, удовлетворяющие правилам отбора гармонического осциллятора  $\Delta\nu_i = \pm 1$  ( $i = 1, 2, 3$ ), а спектр обертонов и составных частот проявляется лишь благодаря ангармонизму колебаний. Центры наиболее интенсивных ИК полос поглощения  $^{16}O_3$  следующие:  $\nu_3$  — 1042,08  $cm^{-1}$  (9,6 мкм),  $\nu_1 + \nu_3$  — 2110,79  $cm^{-1}$  (4,74 мкм),  $\nu_2$  — 700,93  $cm^{-1}$  (14,27 мкм),  $\nu_1$  — 1103,14  $cm^{-1}$  (9,07 мкм),  $\nu_2 + \nu_3$  — 1025,60  $cm^{-1}$  (9,75 мкм). Интенсивности указанных полос соотносятся как 1 : 0,084 : 0,047 : 0,039 : 0,033. Геометрические параметры молекулы озона изменяются при колебательном (табл. I) и электронном возбуждении, а также различаются для разных изотопных модификаций.

Озон имеет достаточно большой постоянный дипольный момент (0,53 D) и вследствие этого довольно интенсивную вращательную полосу поглощения, лежащую в дальнем ИК, субмиллиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн ( $\lambda \cong 0,05$ –20 мм). Молекула озона является слегка асимметричным вытянутым волчком. Для описания ее вращательного спектра вводятся три числа:  $J$  — для полного углового момента количества движения и  $K_a$ ,  $K_c$  — для проекций полного углового момента на ось минимального (ось  $a$ ) и ось максимального (ось  $c$ ) моментов инерции соответственно. Квантовые числа  $K_a$ ,  $K_c$  могут принимать значения  $0 < K_a, K_c < J$ . Правилами отбора в ИК спектре разрешены переходы  $\Delta J = -1, 0, +1$ , соответствующие P-, Q-, R-ветвям колебательно-вращательной (рис. 3) полосы. Числа  $K_a$  и  $K_c$  подчиняются не столь жестким правилам отбора, но их изменение зависит от типа полосы. Так, например, для чисто вращательной полосы и колебательно-вращательных полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$  симметричных конфигураций  $\Delta K_a, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3$ , а для полосы  $\nu_3$  симметричных конфигураций  $\Delta K_a = 0, \pm 2, \pm 4, \dots, \Delta K_c = \pm 1, \pm 3, \dots$ . Для молекулы  $^{16}O_3$  наиболее интенсивными являются переходы  $\Delta K_a, \Delta K_c = 0, \pm 1$ . Величина вероятности переходов с  $|\Delta K_a, \Delta K_c| > 1$  зависит от степени асимметрии тензора инерции молекулы, которая характеризуется параметром асимметрии  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ , где  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — вращательные постоянные, обратно пропорциональные моментам инерции вдоль главных осей. Для основного колебательного состояния молекулы  $^{16}O_3$   $A = 3,551$   $cm^{-1}$ ,  $B = 0,445$

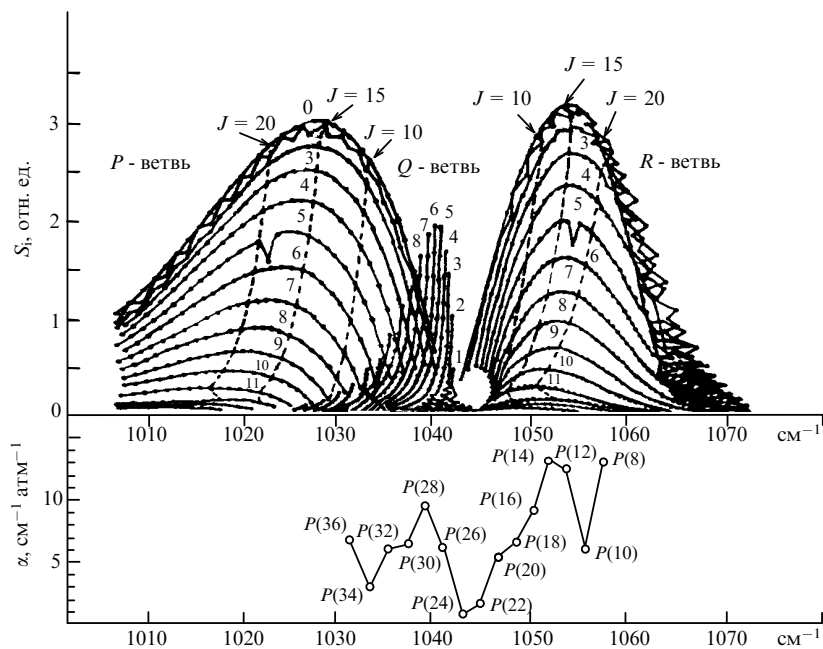


Рис. 3. Вращательная структура полосы (001)–(000) молекулы  $^{16}\text{O}_3$  ( $\lambda \cong 9,6$  мкм) по данным таблиц Барба и др. [56]. Числа у кривых указывают значения квантового числа  $K_a$  в серии колебательно-вращательных линий с одинаковым квантовым числом  $J$ . В нижней части рисунка приведены экспериментальные значения коэффициентов поглощения смеси озон–воздух для линий излучения 9P-ветви  $\text{CO}_2$ -лазера [128]

$\text{cm}^{-1}$ ,  $C = 0,349 \text{ cm}^{-1}$  и  $\kappa = -0,968$ . Ввиду того, что для озона  $|\kappa| \approx 1$ , вероятности переходов с  $|\Delta K_a, \Delta K_c| > 1$  в его вращательных спектрах исключительно малы (рис. 4). Отметим, что для молекул типа симметричного волчка  $|\kappa| = 1$ , и указанные переходы являются запрещенными. Вращательная структура спектров молекулы озона отличается сложностью и нерегулярностью. Простых формул для ее расчета не существует.

Инфракрасные спектры озона сильно усложнены ангармоническими резонансными взаимодействиями Дарлинг–Деннисона и колебательно-вращательными взаимодействиями Кориолиса. Эти взаимодействия проявляются в виде изменений вращательных постоянных связанных колебательных состояний и в виде аномалий положений и интенсивностей некоторых линий. Взаимодействие Кориолиса в молекуле  $\text{O}_3$  связывает состояния  $(v_1, v_2, v_3)$  и  $(v_1 \mp 1, v_2, v_3 \pm 1)$ ,  $(v_1, v_2 \pm 2, v_3 \mp 1)$ , а взаимодействие Дарлинг–Деннисона — состояния  $(v_1, v_2, v_3)$  и  $(v_1 \mp 2, v_2, v_3 \pm 2)$ . На рис. 5 показана схема нижних уровней  $\text{O}_3$ , связанных взаимодействиями.

### 3. История развития колебательно-вращательной спектроскопии озона

#### 3.1. Линейная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия озона имеет длинную историю. Еще в 1872 г. английский физик Джон Тиндаль наблюдал сильное поглощение озонем теплового излучения [1]. В 1904 г. шведский геофизик-спектроскопист Кнут Юхан Ангстрем впервые измерил спектр поглощения озона в ИК области [2, 3]. Однако, поскольку концентрация озона в его опытах была низкой, он обнаружил всего четыре наиболее интенсивные полосы со следующими длинами волн: 4,8 мкм (полоса с резко очерченным спектральным контуром), 5,8 мкм (слабая полоса), 6,7 мкм (возможно, не принадлежащая озону

полоса), 9,6–10 мкм (очень сильная, возможно, двойная полоса). Исследования ИК спектра при более высоких концентрациях озона с использованием более совершенного метода его приготовления были выполнены Ладенбургом и Леманом в 1906 г. [4]. Ими дополнительно были обнаружены еще четыре полосы: 1,1; 3,7; 7,6 и 11, 35 мкм,

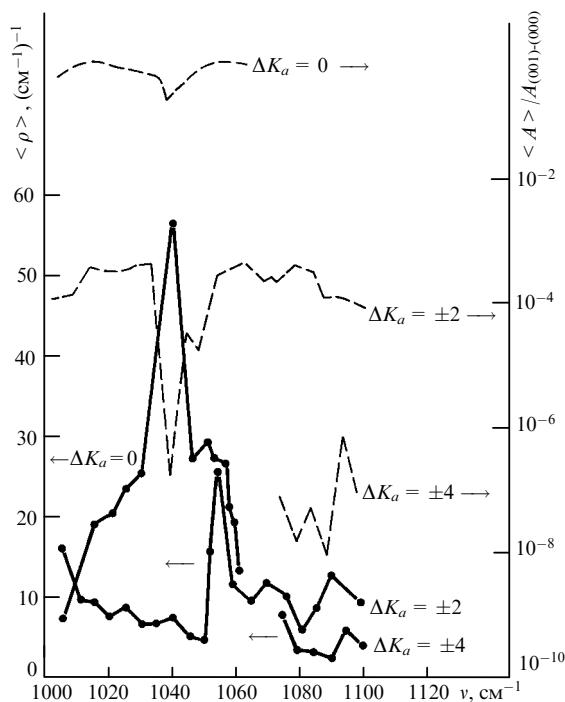


Рис. 4. Частотные зависимости средней спектральной плотности (сплошные кривые) и средней вероятности (пунктир) разрешенных ( $\Delta K_a = 0$ ) и слабозапрещенных ( $\Delta K_a = \pm 2, \pm 4$ ) колебательно-вращательных переходов полосы (001)–(000)  $^{16}\text{O}_3$ . Расчет [216], интервал усреднения  $2 \text{ cm}^{-1}$

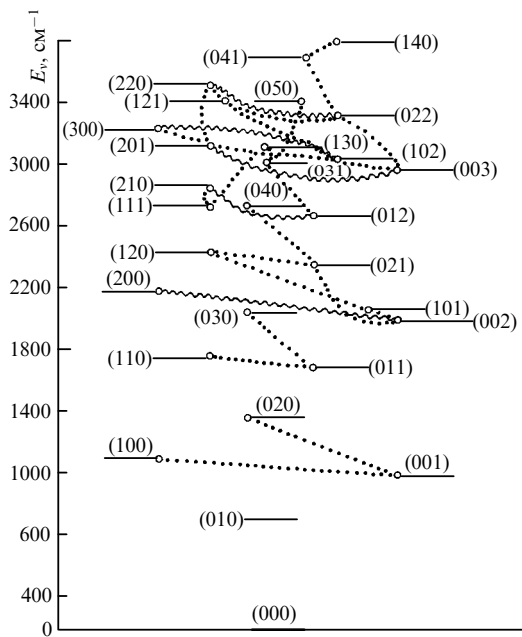


Рис. 5. Схема нижних колебательных уровней основного электронного состояния молекулы  $^{16}\text{O}_3$  с указанием резонансных ангармонических взаимодействий Дарлинг-Деннисона (волнистые линии) и колебательно-вращательных взаимодействий Кориолиса (точки)

которые, как выяснилось впоследствии, также не все принадлежали озону.

На ранних стадиях изучения спектров озона возникли существенные трудности в получении химически чистого  $\text{O}_3$  и, как следствие, ошибочные интерпретации спектра и неверные выводы о структуре молекулы. В частности, долгое время считалось, что полосы  $\text{N}_2\text{O}_5$  11,35 мкм и 7,6 мкм (обнаруженные Ладенбургом и Леманом) принадлежат  $\text{O}_3$ . Более того, одна из этих полос (7,6 мкм) была интерпретирована как основная полоса  $\nu_1 \text{O}_3$  [5]. Отделение полос  $\text{N}_2\text{O}_5$  5,9 мкм [6,7], 11,35 мкм [5] и 7,6 мкм [8] было важной ступенью в развитии ИК спектроскопии озона. Необходимо отметить, что в то время для получения озона традиционно использовался обычный озонатор Сименса, дававший всего до 10 % озона, и лишь в 1930 г. был предложен более совершенный метод, использующий тлеющий разряд в кислороде при охлаждении трубки жидким воздухом [9], который позволял получать практически чистый озон. Метод [9] использовался уже в 1932 г. Герхардом [5].

В 1934 г. Геттнером, Польманом и Шумахером [8] был получен наиболее качественный для того времени спектр чистого озона в широком диапазоне длин волн (1–27 мкм), содержащий 6 полос. Эти результаты вплоть до 1948 г. считались эталонными. Вместе с тем многочисленные попытки интерпретировать спектр  $\text{O}_3$ , в том числе с использованием данных [8], давали противоречивые результаты. В те годы еще не было единого представления о структуре молекулы  $\text{O}_3$ , и экспериментальные результаты объяснялись как с помощью остроугольной, так и с помощью тупоугольной молекулярной модели. В 30-е и 40-е годы развернулась целая дискуссия по этому вопросу [5, 8, 10–17]. Сторонникам остроугольной модели неуверительными казались даже результаты прямых измерений геометрических параметров  $\text{O}_3$ , выполненных Шэндом и Спарром в 1941 г. методом

дифракции электронов [14]. Неверная интерпретация ИК спектра озона, основанная на результатах Геттнера, Польмана и Шумахера, содержится также в классической монографии Герцберга, вышедшей в 1945 г. на английском языке, а также в русском ее переводе [18] (1949 г.).

Правильная интерпретация большинства известных ИК полос озона была дана лишь в 1948 г. Вильсоном и Беджером [19] на основе проведенных ими более точных измерений относительных интенсивностей полос. Вильсон и Беджер дополнительно обнаружили в районе 9 мкм очень слабую полосу  $\text{O}_3$ , которую они интерпретировали как  $\nu_1$ . Это решило исход многолетней дискуссии об интерпретации спектра озона и истинной структуре молекулы в пользу тупоугольной модели. Интерпретация центров полос в работе [19] имела вид  $705 \text{ см}^{-1} — \nu_2$ ,  $1043 \text{ см}^{-1} — \nu_3$ ,  $1110 \text{ см}^{-1} — \nu_1$ ,  $1740 \text{ см}^{-1} — \nu_2 + \nu_3$ ,  $2105 \text{ см}^{-1} — \nu_1 + \nu_3$  и др. С помощью этих результатов были впервые верно рассчитаны силовые постоянные и термодинамические характеристики озона [20, 21], а также подвергнута серьезной критике остроугольная модель молекулы [22].

Совершенствование классических спектрометров позволило повысить точность измерения спектра поглощения  $\text{O}_3$  и дало возможность регистрировать и идентифицировать неизвестные ранее слабые полосы. В 1968 г. Мак-Каа и Шо [23] измерили с точностью  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$  положение центров и идентифицировали 14 колебательно-вращательных полос  $\text{O}_3$  в диапазоне 600–3200  $\text{см}^{-1}$ . Впервые был определен также полный набор ангармонических постоянных  $x_{ij}$ . Следующий крупный успех ИК спектроскопии озона был связан с публикацией в 1974 г. работы Барба и др. [24], в которой с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  были измерены центры 18 полос  $^{16}\text{O}_3$  и 15 полос  $^{18}\text{O}_3$ . Информация об изотопных полосах озона получена впервые. Экспериментальные данные [24] позволили рассчитать энергии 21 колебательного состояния  $^{16}\text{O}_3$  и 18 состояний  $^{18}\text{O}_3$ . В 1982 г. Имре, Кинси, Филд и Катаяма [25] определили методом резонансной флуоресценции положение еще 8 высоколежащих уровней озона, информации о которых не содержалось в [24]. Хотя точность измерений центров полос была невелика ( $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ ), удалось получить энергии уровней вплоть до  $7495,6 \text{ см}^{-1}$  (состояние (700)). Более точные ( $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ ) значения энергий девяти колебательных состояний с  $\nu_2 = 0$  и суммой колебательных квантовых чисел  $\nu_1 + \nu_3 \leq 5$  были получены позднее Роулинсом и Армстронгом [26] из спектров ИК хемилюминесценции  $\text{O}_3$ , сопровождающей реакцию рекомбинации  $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$  [27]. В 1990 г. Адлер-Голден и др. [28, 29] измерили с точностью  $\pm 2 - 4 \text{ см}^{-1}$  центры 17 хемилюминесцентных полос  $\text{O}_3$  в верхней атмосфере и определили положения уровней с  $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 \leq 7$ ,  $\nu_2 = 0, 1$ . Максимальная энергия обнаруженных колебательных состояний составила  $6353 \text{ см}^{-1}$  (состояние (115)). Следует отметить, что современный интерес к исследованию высоколежащих колебательных состояний асимметричной моды озона в значительной мере обусловлен тем важным вкладом, который они дают в собственное излучение верхней атмосферы Земли, возникающее при трехчастичной рекомбинации  $\text{O}_3$  [30]. В табл. II, III собраны современные данные о положении колебательных уровней озона.

Наиболее интенсивной в ИК спектре озона является полоса  $\nu_3$  ( $\lambda = 9,6 \text{ мкм}$ ). Еще К.Ю. Ангстрем отмечал,

Таблица II. Колебательные уровни молекул  $^{16}\text{O}_3$ ,  $\text{см}^{-1}$  [24, 25, 28, 106, 108, 110–113, 116]

$(v_1v_2v_3)$	$E_v$	$(v_1v_2v_3)$	$E_v$	$(v_1v_2v_3)$	$E_v$
(010)	700,9311	(003)	3046,0882	(311)	4894
(001)	1042,0840	(102)	3083,7024	(005)	4919
(100)	1103,1373	(201)	3186,4097	(104)	4926
(020)	1399,2726	(300)	3289	(302)	5145
(011)	1726,5225	(121)	3457,5	(500)	5435
(110)	1796,2619	(013)	3698,2942	(015)	5517
(002)	2057,8908	(112)	3743	(114)	5536
(030)	2095,02	(211)	3849,4	(006)	5771
(101)	2110,7843	(004)	4000	(105)	5778
(200)	2201,1552	(103)	4020	(402)	6187
(021)	2407,9345	(202)	4136	(016)	6345
(120)	2486,5766	(301)	4252	(115)	6353
(012)	2726,1066	(400)	4357	(600)	6497
(111)	2785,2391	(014)	4633	(602)	7207
(210)	2886,1781	(113)	4660	(700)	7523

Таблица III. Колебательные уровни изотопных модификаций молекулы озона,  $\text{см}^{-1}$  [24, 103, 104, 109, 115]

$(v_1v_2v_3)$	$^{18}\text{O}_3$	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
(010)	661,4925	684,6134	668,0850	677,5038	693,3057
(001)	984,6	1028,1120	1019,1	—	1008,4528
(100)	1041,9	1090,3541	—	—	1074,3076
(020)	—	—	—	—	—
(011)	1631,2	1695,4	1671,2	1656,8	—
(110)	1695,9	—	—	—	—
(002)	1945,4	—	—	—	—
(030)	—	—	—	—	—
(101)	1995,1	2090,0	2060,1	2027,5	2049,3
(200)	2079,4	—	—	—	—
(021)	—	—	—	—	—
(120)	—	—	—	—	—
(012)	2579,5	—	—	—	—
(111)	2634,3	2748,5	2703,4	2680,5	2718,1
(210)	—	—	—	—	—
(003)	2883,2	2998,8	2980,3	2903,0	—
(102)	—	—	—	—	—
(201)	3012,6	—	—	—	—
(300)	—	—	—	—	—
(121)	3271,0	—	—	—	—
(013)	3501,4	—	—	—	—
(112)	—	—	—	—	—
(211)	—	—	—	—	—
(004)	—	—	—	—	—
(103)	3814,1	—	—	—	—

что она должна сильно способствовать поглощению ИК излучения земной атмосферой и тем самым играть важную роль в ее радиационном балансе [2, 3]. Исследованию полосы 9,6 мкм  $\text{O}_3$  в лабораторных и атмосферных условиях с начала века уделялось значительное внимание [2–4, 8, 31–39]. Интегральное поглощение полосы 9,6 мкм изучали Стронг [37–39], Вигру [40], Петцольд [41], Рашке [42]. Наиболее обстоятельные среди прочих экспериментальные результаты были получены Уолшоу [43–45] и Гальцевым [46].

Сильное поглощение излучения в полосе 9,6 мкм  $\text{O}_3$  явилось основой для разработки новых способов дистанционного измерения содержания озона в атмосфере. Так, в 1941 г. Стронг показал, что поглощение озона в полосе 9,6 мкм сильно зависит от давления воздуха, и предложил использовать это свойство для нахождения высоты слоя озона в атмосфере [39]. Оптические исследования атмосферного озона с конца XIX в. традиционно проводились в УФ и видимой областях спектра

(в полосах Гартли и Шапшоу), однако уже в конце 30-х годов нашего столетия для этих же целей стали применяться измерения в ИК области [37, 47]. Позднее в [48] из ИК спектров определялась средняя температура озонового слоя, а в [49] исследовались сезонные вариации поглощения солнечного ИК излучения атмосферным озоном. В 1952–1954 гг. Гуди и Уолшоу проводили в Кембридже (Англия) детальные эксперименты по определению высоты центра озонового слоя в атмосфере, исследуя поглощение солнечного излучения на участке спектра 9,112–9,814 мкм [50]. Аннотированная библиография работ по атмосферному озону (включая оптические методы исследований) за период 1858–1953 гг. приведена в [51]. Много ценной информации содержится также в книге А.Х. Хргиана [52].

Дальнейшие успехи в исследовании полосы 9,6 мкм  $\text{O}_3$  оказались связанными с развитием спектроскопии высокого разрешения, позволившей изучить ее вращательную структуру (см. рис. 3). Вращательная структура ИК полос  $\text{O}_3$  частично разрешалась еще Герхардом [5] в 1932 г. Им было обнаружено, что структура полос озона напоминает структуру полос асимметричного волчка, и сделан вывод о нелинейной геометрической форме этой молекулы. Первые исследования полос 9,6 и 14,2 мкм с более высоким разрешением проводились Аделем, Слайфером и Фаутсом в 1936 г. [13] (исследование спектра 9,6 мкм солнечного излучения, прошедшего сквозь атмосферу) и Аделем и Деннисоном в 1946 г. [16] (лабораторные исследования полосы 14,2 мкм). Полученные результаты носили предварительный характер, поскольку не отличались ни полнотой, ни точностью. Начало систематических исследований вращательной структуры полос  $\text{O}_3$  было положено в 1952 г. Мижоттом, Нивеном и Вигру [53], которые с точностью  $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  измерили спектр полосы 9,6 мкм в диапазоне 989–1070  $\text{см}^{-1}$  и дали эмпирические формулы для расчета центров колебательно-вращательных линий. Уточнение и дополнение этих результатов проводилось в [54, 55], а полностью полоса 9,6 мкм была исследована лишь в 1977 г. Барбом и др. [56]. В работе [56] приведены обширные таблицы параметров колебательно-вращательных линий полосы  $v_3\text{O}_3$ . Точность измерения центров линий составила 30–100 МГц ( $0,001\text{--}0,003 \text{ см}^{-1}$ ). Систематические исследования структуры других полос озона впервые были начаты также Вигру, Мижоттом и Нивеном (1953 г.) [57]. Более детальный анализ полос озона  $v_2, v_1 + v_3, v_1 + v_1 + v_2 + v_3$  проводился позднее в работах [58], [59, 60], [55] и [61] соответственно.

Во второй половине 40-х годов экспериментальная техника сильно шагнула вперед, что было обусловлено возросшим за годы мировой войны общим техническим и промышленным потенциалом. Особое развитие получила техника сверхвысоких частот, использовавшаяся в радиолокационных системах. В послевоенные годы благодаря этому стала бурно развиваться новая область спектроскопии — *микроволновая спектроскопия*. До этого времени структура молекул исследовалась, как правило, с помощью методов ИК спектроскопии. Однако другой частотный диапазон, высокая разрешающая способность и точность микроволновых спектрометров позволили проводить исследования явлений совершенно иного класса — эффектов Штарка и Зеемана, сверхтонкого расщепления, столкновительного уширения линий и др. [62].

Таблица IV. Электрические и магнитные постоянные молекулы  $^{16}\text{O}_3$  в основном электронно-колебательном состоянии [77]

Постоянная		Значение
Электрический дипольный момент	$\mu$	0,5337 D
Анизотропии электрической поляризуемости:	$\alpha_{aa} - \bar{\alpha}$	2,04 Å <sup>3</sup>
	$\alpha_{bb} - \bar{\alpha}$	-0,98 Å <sup>3</sup>
	$\alpha_{cc} - \bar{\alpha}$	-1,03 Å <sup>3</sup>
Вращательные $g$ -факторы вдоль главных осей:	$g_{aa}$	-2,9877 эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
	$g_{bb}$	-0,2295 эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
	$g_{cc}$	-0,0760 эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
Средняя магнитная восприимчивость	$\bar{\chi}$	8,00 · 10 <sup>-6</sup> эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
Анизотропии магнитной восприимчивости:	$\chi_{aa} - \bar{\chi}$	23,85 · 10 <sup>-6</sup> эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
	$\chi_{bb} - \bar{\chi}$	0,41 · 10 <sup>-6</sup> эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
	$\chi_{cc} - \bar{\chi}$	-24,20 · 10 <sup>-6</sup> эрг Гс <sup>-2</sup> моль <sup>-1</sup>
Электрические квадрупольные моменты вдоль главных осей:	$\theta_{aa}$	-1,37 · 10 <sup>-26</sup> ед. заряда СГСЭ см <sup>2</sup>
	$\theta_{bb}$	-0,80 · 10 <sup>-26</sup> ед. заряда СГСЭ см <sup>2</sup>
	$\theta_{cc}$	2,17 · 10 <sup>-26</sup> ед. заряда СГСЭ см <sup>2</sup>

Структура чисто вращательных полос  $\text{O}_3$ , лежащих в микроволновом диапазоне, стала детально изучаться начиная с 1953 г. Первые измерения микроволнового спектра озона были выполнены Трамбаруло и др. [63] и Хьюзом [64]. В [63] получен спектр в диапазоне 42–118 ГГц и определены геометрические параметры, дипольный момент и молекулярный  $g$ -фактор  $^{16}\text{O}_3$ . Отметим, что измеренное значение дипольного момента (0,53D) было существенно точнее первого результата Льюиса и Смита (0,49D), полученного в 1939 г. [65], и почти совпадало с результатом Эппрехта 1950 г. (0,52D) [66]. Первые сведения о вращательных постоянных изотопных модификаций озона были получены Хьюзом в 1956 г. [67]. Последующие исследования микроволнового и дальнего ИК спектра озона позволили более точно определить вращательные постоянные и геометрические параметры молекул  $\text{O}_3$ , а также их электрические и магнитные постоянные [68–79] (табл. IV). Измерение магнитных параметров молекулы  $\text{O}_3$  проводилось в [69, 75] с помощью эффекта Зеемана, а в [76, 77] для определения электрических и магнитных постоянных  $\text{O}_3$  применялся комбинированный эффект Штарка–Зеемана. Обстоятельный обзор и анализ микроволнового спектра озона на основе данных работ до 1978 г. был дан Ловасом [79].

В связи с бурным прогрессом в послевоенные годы микроволновой спектроскопии необходимо отметить еще одно обстоятельство. Развитие спектроскопии высокого разрешения, как и любой области науки, всегда в значительной степени зависело от развития теории. Хотя квантовая механика молекулы сделала в 20–40-е годы существенные успехи, ряд ее областей был в то время разработан недостаточно. К их числу относилась теория спектров нежестких асимметричных волчков. Отсутствие хорошей вычислительной техники не позволяло получать данные об энергиях уровней реальных (нежестких) молекул с произвольными значениями вращательного квантового числа  $J$ . В течение длительного времени анализ спектров асимметричных волчков проводился с помощью таблиц Кинга, Хайнера и Кросса, содержащих данные для расчета энергий уровней жестких волчков с  $J < 11$  [80] и интенсивностей линий с  $J < 12$  [81]. Лишь в 1952 г. Кивельсоном и Вильсоном [82] был предложен метод анализа спектров с учетом эффекта нежесткости. Образно говоря, теория "созрела" именно к началу систематических экспериментальных исследований вращательной структуры полос озона. Обработка колебательно-вращательных спектров озона успешно

проводилась с помощью формализма Кивельсона–Вильсона вплоть до начала 70-х годов. Более универсальный подход, включающий корректное описание вращения неплоских молекул, был разработан в конце 60-х годов Уотсоном [83–86]. Формализм эффективных гамильтонианов Уотсона является и в настоящее время основным методом анализа вращательной структуры молекулярных спектров, в том числе и спектров озона. Его полноценное использование оказалось возможным только при наличии ЭВМ.

Резкое усиление возможностей спектроскопии высокого разрешения, связанное с развитием лазерной техники, фурье-спектроскопии и вычислительных средств, дало новый толчок исследованиям вращательных и колебательно-вращательных спектров  $\text{O}_3$ . Спектральное разрешение в 0,001 см<sup>-1</sup> стало рядовым явлением, а разрешение микроволновых спектрометров достигло 0,1 МГц. Развитие спектроскопии в это время было в значительной мере обусловлено потребностями практики — лазерной локации и связи, дистанционного зондирования атмосферы, радиосвязи Земля—Космос и др. Назрела необходимость прогнозирования прохождения узкополосного лазерного излучения через атмосферу и интерпретации соответствующих экспериментов.

Еще на рубеже 70-х годов был достигнут достаточный уровень знания вращательных спектров  $\text{O}_3$  для определения содержания озона в атмосфере путем проведения соответствующих измерений в микроволновой области спектра [87–89]. Так, в [87] проводились измерения спектра солнечного излучения с помощью миллиметрового ( $\lambda \cong 8$  мм) радиометра, а в [89] с помощью фурье-спектрометра регистрировались спектры излучения стратосферы в субмиллиметровом диапазоне ( $\lambda \cong 0,15$ –0,50 мм). Значительное внимание уделялось получению прецизионных значений коэффициентов поглощения радиоволн в атмосфере различными газовыми составляющими [90, 91]. На рис. 6 и в табл. V содержатся сведения о коэффициентах поглощения озона в микроволновой области спектра.

За последние 10–15 лет был достигнут существенный прогресс в области спектроскопии высокого разрешения озона — пересмотрены старые и получены многочисленные новые результаты (табл. VI). Так, например, в [92] с помощью перестраиваемого диодного лазера были измерены частоты центров более чем 100 линий полосы  $\nu_3\text{O}_3$  с погрешностью всего 3–10 МГц, что в десять раз лучше точности данных таблиц Барба и др. [56]. В [93]

Таблица V. Коэффициенты микроволнового поглощения  $O_3$  ( $\lambda \cong 1,5$ – $20,2$  мм) в центрах некоторых вращательных линий (расчет [91] с лоренцевским контуром при  $\gamma = 4,6$  МГц торр $^{-1}$ ,  $T = 300$  К)

Переход		Частота, ГГц	Коэффициент поглощения, см $^{-1}$
$J', K'_a, K'_c$	$J'', K''_a, K''_c$		
23, 4, 20	24, 3, 21	14,8665	$2,9 \cdot 10^{-6}$
18, 3, 15	19, 2, 18	23,8595	$9,0 \cdot 10^{-6}$
15, 3, 13	16, 2, 14	30,0517	$1,7 \cdot 10^{-5}$
18, 2, 16	17, 3, 15	37,8324	$2,8 \cdot 10^{-5}$
12, 2, 10	13, 1, 13	43,6531	$2,3 \cdot 10^{-5}$
7, 2, 6	8, 1, 7	53,6881	$4,5 \cdot 10^{-5}$
16, 3, 13	17, 2, 16	61,9267	$6,5 \cdot 10^{-5}$
6, 0, 6	5, 1, 5	67,3562	$1,5 \cdot 10^{-4}$
12, 1, 11	11, 2, 10	76,5337	$1,5 \cdot 10^{-4}$
2, 1, 1	2, 0, 2	96,2284	$2,8 \cdot 10^{-4}$
4, 1, 3	4, 0, 4	101,7367	$5,4 \cdot 10^{-4}$
6, 1, 5	6, 0, 6	110,8359	$8,4 \cdot 10^{-4}$
8, 1, 7	8, 0, 8	124,0873	$1,2 \cdot 10^{-3}$
19, 4, 16	20, 3, 17	136,8602	$2,8 \cdot 10^{-4}$
14, 1, 13	13, 2, 12	144,9194	$6,3 \cdot 10^{-4}$
12, 1, 11	12, 0, 12	165,7844	$2,2 \cdot 10^{-3}$
18, 4, 14	19, 3, 17	175,4458	$4,7 \cdot 10^{-4}$
10, 0, 10	9, 1, 9	184,3778	$2,0 \cdot 10^{-3}$
14, 1, 13	14, 0, 14	195,4302	$2,8 \cdot 10^{-3}$

с использованием техники ИК лазерного гетеродинарования получены лабораторные и атмосферные спектры озона с разрешением 5 МГц. Несколько меньшая точность (в среднем  $0,001$  см $^{-1}$ ) обеспечивалась применением фурье-спектрометров при исследовании основных полос  $O_3$ . Однако следует отметить, что в последние годы точность измерения вращательных спектров озона в дальней ИК области с помощью перестраиваемых фурье-спектрометров достигла  $0,05$  МГц [94].

Таблица VI. Полосы поглощения молекул озона в инфракрасном диапазоне, исследованные с высоким разрешением

Полоса	Код изотопа*	Центр полосы, см $^{-1}$	Интервал, см $^{-1}$	Число линий	Сумма интенсивностей, см молек $^{-1}$ **	Точность положения линий, см $^{-1}$	Точность интенсивностей линий, %	Литература
(000)–(000)	666	—	0–191	3982	4,387E–19	—	—	[139]
(010)–(000)	888	661,4925	—	—	5,930E–19	0,0053	—	[115]
(010)–(000)	868	668,0850	—	—	6,020E–19	0,0077	—	[115]
(010)–(000)	688	677,5038	—	—	6,000E–19	0,0074	—	[115]
(010)–(000)	668	684,6134	—	—	6,490E–19	—	—	[109]
(010)–(000)	667	692,4347	—	—	5,180E–19	0,0078	—	[117]
(010)–(000)	686	693,3057	—	—	6,450E–19	—	—	[109]
(010)–(000)	676	697,0793	—	—	5,650E–19	0,0083	—	[117]
(020)–(010)	666	698,3443	573–865	4591	4,164E–20	0,0006	5	[139]
(010)–(000)	666	700,9314	560–895	6340	6,283E–19	0,0006	5	[139]
(012)–(110)	666	929,8447	940–1010	164	3,290E–23	—	—	[119]
(002)–(100)	666	954,7535	920–1050	951	3,270E–21	—	—	[119]
(001)–(000)	888	984,8188	925–1150	—	—	0,001	—	[105]
(111)–(110)	666	988,9772	930–1020	1342	2,100E–21	—	—	[119]
(012)–(011)	666	999,5841	935–1035	1603	6,000E–21	—	—	[119]
(101)–(100)	666	1007,6470	920–1170	2646	6,252E–20	—	—	[119, 139]
(001)–(000)	686	1008,4528	935–1070	2095	1,325E–17	—	—	[119, 139]
(021)–(020)	666	1008,6618	950–1060	1511	1,500E–20	—	—	[119]
(002)–(001)	666	1015,8068	935–1150	3137	1,680E–19	—	—	[119, 139]
(001)–(000)	868	1019,3499	925–1150	—	—	0,001	—	[105]
(011)–(010)	666	1025,5914	935–1220	3883	4,640E–19	—	—	[119]
(001)–(000)	668	1028,1120	955–1130	3827	1,280E–17	—	—	[119]
(100)–(000)	888	1041,5556	925–1150	—	—	0,001	—	[105]
(001)–(000)	666	1042,0840	919–1244	7224	1,410E–17	0,0006	10	[119, 139]
(111)–(011)	666	1058,7166	950–1090	252	6,380E–23	—	—	[119]
(101)–(001)	666	1068,7003	940–1180	2558	5,240E–21	—	—	[119]
(100)–(000)	868	1072,2172	925–1150	—	—	0,001	—	[105]
(100)–(000)	686	1074,3076	970–1140	888	2,270E–19	0,001	—	[105, 119]
(120)–(020)	666	1087,3041	1035–1170	820	2,210E–22	—	—	[119]

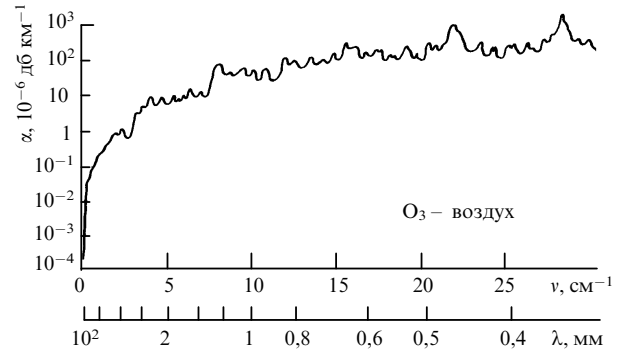


Рис. 6. Спектр коэффициента поглощения озона в микроволновой области ( $\lambda \cong 0,3$ – $100$  мм). Расчет [90] для характерных условий на уровне моря ( $N_{O_3} = 10^{11}$  см $^{-3}$ ,  $P = 1$  атм,  $T = 220$  К) с использованием данных [70]

На основе большого количества экспериментального материала современными методами были решены обратные задачи: получены новые и уточнены старые молекулярные и спектроскопические постоянные озона [95–121, 253, 254], в том числе его изотопных модификаций [103–105, 109, 115, 119–121, 254], а также электрооптические [122–124] и потенциальные [125, 126, 254] постоянные (табл. VII–XII). Значительное внимание уделялось экспериментальным исследованиям коэффициентов поглощения озона излучения различных частот  $CO_2$ -лазера [93, 127–134] (рис. 7 и табл. XIII), в том числе при плавной перестройке частоты [93, 129–134]. Характерной особенностью этого этапа развития спектроскопии озона (и не только озона) явилось появление автоматизированных

(Таблица VI — окончание)

(210)-(110)	666	1089,9162	1090-1160	177	3,330E-23	—	—	[119]
(100)-(000)	668	1090,3541	970-1150	4425	1,124E-18	0,001	10	[109, 119]
(110)-(010)	666	1095,3308	950-1235	3885	1,270E-20	—	—	[119, 139]
(200)-(100)	666	1098,0179	950-1215	2931	3,300E-21	—	—	[119]
(100)-(000)	666	1103,1373	942-1271	6766	5,400E-19	0,0006	10	[119, 139]
(200)-(001)	666	1159,0712	970-1230	2057	8,340E-21	—	—	[119]
(210)-(011)	666	1159,6556	1135-1200	593	1,650E-22	—	—	[119]
(101)-(010)	666	1309,8532	—	—	1,010E-21	—	—	[110]
(020)-(000)	666	1399,2726	—	—	5,430E-22	—	—	[110]
(021)-(010)	666	1707,0034	1650-1730	1365	3,420E-21	0,002	20	[112, 113]
(011)-(000)	666	1726,5277	1657-1910	1709	5,373E-20	0,0043	10	[139]
(120)-(010)	666	1785,6456	1720-1875	1621	1,370E-21	0,002	20	[112, 113]
(110)-(000)	666	1796,2606	1681-1927	2137	2,266E-20	0,0043	10	[139]
(003)-(100)	666	1942,9509	1860-2100	1285	1,380E-21	—	—	[113]
(102)-(100)	666	1980,5651	1875-2070	1245	3,840E-22	—	—	[113]
(003)-(001)	666	2004,0042	1890-2080	1685	1,190E-21	—	—	[113]
(012)-(010)	666	2025,1755	1910-2120	2506	3,160E-21	—	—	[113]
(102)-(001)	666	2041,6184	1970-2070	2175	1,560E-20	—	—	[113]
(002)-(000)	666	2057,892	1945-2140	2164	1,107E-19	0,0047	8-30	[139]
(201)-(100)	666	2083,2724	2000-2130	1976	1,050E-20	—	—	[113]
(111)-(010)	666	2084,3132	2029-2107	1469	3,743E-20	0,004	10-30	[139]
(101)-(000)	666	2110,785	1968-2164	2165	1,134E-18	0,0047	8-30	[139]
(201)-(001)	666	2144,3257	2020-2025	1300	4,580E-22	—	—	[113]
(210)-(010)	666	2185,2470	2060-2250	1639	7,630E-22	—	—	[113]
(200)-(000)	666	2201,157	2058-2270	1530	3,000E-20	0,0047	8-30	[139]
(021)-(000)	666	2407,9345	—	862	4,110E-22	0,002	20	[112]
(120)-(000)	666	2486,5766	—	1042	4,730E-22	0,002	20	[112]
(012)-(000)	666	2726,1066	—	—	3,360E-21	0,001	4-10	[111]
(111)-(000)	666	2785,2446	2735-2807	1449	3,140E-20	0,004	5-25	[139]
(210)-(000)	666	2886,1781	—	—	1,150E-21	0,001	4-10	[111]
(003)-(000)	666	3041,200	2962-3056	1575	1,105E-19	—	—	[139]
(102)-(000)	666	3083,7024	2900-3206	—	1,270E-20	0,001	8-16	[114]
(201)-(000)	666	3186,4097	2900-3206	—	9,340E-21	0,001	8-16	[114]
(013)-(000)	666	3697	3600-3900	—	6,150E-21	0,002	8-17	[116]
(112)-(000)	666	3743	3600-3900	—	1,380E-22	0,002	8-17	[116]

\* Код 666 соответствует  $^{16}\text{O}_3$ , 888 —  $^{18}\text{O}_3$ , 688 —  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  и т.д.  
\*\* Знак E служит для сокращенного обозначения десятичной степени

Таблица VII. Колебательные спектроскопические постоянные молекул озона: нулевые частоты  $\omega_i$ , постоянные ангармоничности  $x_{ij}$  и постоянные резонансов Дарлинг-Деннисона  $\gamma_{\text{DD}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$  [254]

Постоянная	$^{16}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}_3$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
$\omega_1$	1134,90	1069,85	1105,75	1100,91	1122,35	1092,08
$\omega_2$	716,00	674,96	707,07	682,77	699,51	691,14
$\omega_3$	1089,20	1026,77	1052,69	1064,17	1072,30	1035,52
$x_{11}$	-4,9	-4,4	-5,1	-4,2	-9,1	-8,6
$x_{12}$	-9,1	-8,1	-8,1	-8,9	-9,6	-8,6
$x_{13}$	-34,8	-30,9	-34,2	-31,5	-19,0	-20,5
$x_{22}$	-1,0	-0,9	-1,0	-0,9	-1,0	-0,9
$x_{23}$	-17,0	-15,1	-15,5	-16,5	-16,2	-14,9
$x_{33}$	-10,6	-9,4	-9,7	-10,3	-13,0	-11,7
$ \gamma_{\text{DD}} $	26,92	23,92	26,08	24,76	11,22	12,63

на базе ЭВМ банков данных о параметрах спектральных линий атмосферных газов. Такие "машинные атласы" линий существенно расширяют возможности расчетов в прикладной спектроскопии, а также облегчают интерпретацию экспериментов по поглощению излучения газовыми средами. Первый банк данных (так называемый атлас Мак-Клатчи) был создан в AFCRL (США) в 1973 г. и содержал, как составную часть, параметры линий озона. Содержимое банков данных периодически пополняется и обновляется. Современные сведения о параметрах вращательных и колебательно-вращательных линий озона содержатся в банках AFGL [135-137], HITRAN [119, 139], GEISA [138] и др. Количество линий озона, содержащееся в банках данных, непрерывно

растет за счет добавления линий с большими вращательными квантовыми числами, слабозапрещенных линий и линий "горячих" полос. Так, например, в версии HITRAN 1986 г. [139] в области 10 мкм содержалось 20969 колебательно-вращательных переходов озона, а в версии HITRAN 1990 г. [119] их число достигло уже 53735. В 1990 г. Фло, Ками-Пере и др. опубликовали в виде книги атлас спектральных линий озона в микроволновом и инфракрасном диапазонах (0-3400  $\text{cm}^{-1}$ ) [140], где систематизировали современные результаты по спектроскопии  $\text{O}_3$  высокого разрешения. Необходимо отметить, что собранные в [140] данные не перекрывают весь инфракрасный диапазон. В частности, в ближнем ИК диапазоне ( $\lambda \cong 1$  мкм) также имеются линии озона, однако они



Таблица VIII. Кубичные  $K_{ijk}$  и квартичные  $K_{ijkl}$  потенциальные постоянные молекул озона,  $\text{см}^{-1}$  [254]

$K_{ijk}, K_{ijkl}$	$^{16}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}_3$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
$K_{111}$	-49, 50	-45, 31	-48, 86	-46, 02	-61, 58	-58, 56
$K_{112}$	-27, 72	-25, 37	-25, 22	-27, 78	-28, 77	-25, 60
$K_{113}$	0	0	0	0	-78, 26	-71, 19
$K_{122}$	-29, 64	-27, 13	-29, 92	-26, 84	-26, 71	-27, 24
$K_{123}$	0	0	0	0	-11, 58	-7, 24
$K_{133}$	-223, 74	-204, 78	-215, 81	-212, 70	-164, 03	-165, 65
$K_{222}$	-19, 06	-17, 44	-17, 80	-18, 55	-18, 85	-17, 66
$K_{223}$	0	0	0	0	9, 25	8, 52
$K_{233}$	-53, 59	-49, 04	-45, 25	-57, 02	-54, 37	-46, 93
$K_{333}$	0	0	0	0	57, 96	51, 95
$K_{1111}$	2, 47	2, 19	2, 27	2, 37	4, 37	3, 84
$K_{1112}$	-1, 36	-1, 20	-1, 64	-0, 88	-0, 53	-1, 14
$K_{1113}$	0	0	0	0	11, 12	10, 09
$K_{1122}$	-0, 98	-0, 87	-0, 34	-1, 42	-1, 72	-1, 08
$K_{1123}$	0	0	0	0	3, 45	2, 41
$K_{1133}$	27, 81	24, 71	26, 27	26, 20	18, 14	18, 24
$K_{1222}$	3, 27	2, 90	3, 31	2, 81	2, 97	3, 05
$K_{1223}$	0	0	0	0	-2, 82	-2, 82
$K_{1233}$	5, 42	4, 81	3, 22	6, 92	3, 68	2, 36
$K_{1333}$	0	0	0	0	-6, 21	-5, 64
$K_{2222}$	0, 64	0, 57	0, 52	0, 67	0, 65	0, 55
$K_{2223}$	0	0	0	0	-0, 70	-0, 65
$K_{2233}$	-5, 56	-5, 29	-5, 75	-5, 44	-5, 17	-5, 05
$K_{2333}$	0	0	0	0	-2, 44	-1, 78
$K_{3333}$	6, 16	5, 47	5, 81	5, 81	6, 98	6, 44

Таблица IX. Вращательные и центробежные постоянные (параметры гамильтониана Уотсона) нижних колебательных состояний  $^{16}\text{O}_3$ ,  $\text{см}^{-1}$  [106–108, 253]

Постоянная	(000)	(010)	(001)	(100)	(020)
$A$	3,5512082	3,604597	3,5005530	3,5566937	3,6598873
$B$	0,4449752	0,4437146	0,4412960	0,4427365	0,4424384
$C$	0,3944787	0,3921676	0,39099828	0,3925682	0,3898023
$\Delta_K \cdot 10^3$	0,2115182	0,2325631	0,2080726	0,2174947	0,255772
$\Delta_{KJ} \cdot 10^5$	-0,1845637	-0,1789187	-0,1697694	-0,2156916	-0,1714333
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,4539087	0,45671	0,4566971	0,4614806	0,4598267
$\delta_K \cdot 10^5$	0,322875	0,3885923	0,2960915	0,3557001	0,4588133
$\delta_J \cdot 10^7$	0,6974667	0,6921277	0,7595127	0,6587752	0,6858133
$H_K \cdot 10^7$	0,3932967	0,4820867	0,3903567	0,4189690	0,5803
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,1845	-0,2100433	0,180230	-0,204093	-0,2494333
$H_{JK} \cdot 10^{10}$	-0,0708333	0,0243667	0,01594	-0,31221	0,1743333
$H_J \cdot 10^{12}$	0,3453333	0,2932667	0,170404	0,42363	0,1883333
$h_K \cdot 10^8$	0,2149	0,317933	0,24824	0,09785	0,4353333
$h_{KJ} \cdot 10^{11}$	-0,758333	-1,147667	-1,14199	-0,7998	-1,87
$h_J \cdot 10^{13}$	1,7635	1,8596666	2,35510	0,91643	2,1133333
$L_K \cdot 10^{10}$	-0,103063	-0,1348633	-0,114128	-0,121887	-0,1498
$L_{JK} \cdot 10^{14}$	1,3766667	0,826666	—	—	—
$L_{KKJ} \cdot 10^{12}$	0,4183333	0,5303333	0,31737	0,30859	1,1666666
$L_{KJJ} \cdot 10^{15}$	—	—	-0,3251	-0,3251	—
$L_J \cdot 10^{17}$	—	—	0,2994	0,2994	—
$l_K \cdot 10^{12}$	1,34333	1,34333	0,2107	0,1455	1,34333
$l_{KJ} \cdot 10^{14}$	3,043333	3,043333	—	—	3,043333
$P_K \cdot 10^{14}$	0,2296667	0,2296667	0,333	0,333	0,2296667
$P_{KKJ} \cdot 10^{15}$	-0,174667	-0,174667	0,1895	0,1895	-0,174667
Постоянная	(011)	(110)	(002)	(200)	(101)
$A$	3,5523057	3,6108121	3,4488313	3,5598218	3,5019861
$B$	0,4398971	0,4414462	0,4374296	0,4400888	0,4385779
$C$	0,3885034	0,3902987	0,3878652	0,3900886	0,3882662
$\Delta_K \cdot 10^3$	0,2286541	0,2397279	0,2045468	0,2239403	0,2138455
$\Delta_{KJ} \cdot 10^5$	-0,159822	-0,207525	0,142556	-0,264145	-0,186964
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,4598571	0,466893	0,467275	0,465791	0,460896
$\delta_K \cdot 10^5$	0,349531	0,432119	0,207537	0,350975	0,433010
$\delta_J \cdot 10^7$	0,760992	0,647274	0,788628	0,625022	0,748215
$H_K \cdot 10^7$	0,46448	0,499650	0,38227	0,46775	0,408511
$H_{KJ} \cdot 10^8$	-0,187597	-0,210352	-0,147366	0,240487	-0,21730
$H_{JK} \cdot 10^{10}$	-0,31110	-0,8376	—	-0,5746	-0,2205
$H_J \cdot 10^{12}$	0,11362	0,16922	0,3215	0,3215	0,3215
$h_K \cdot 10^8$	—	-0,2793	0,32689	0,14276	0,20764

(Таблица IX — окончание)

$h_{KJ} \cdot 10^{11}$	—	−3,301	−0,7576	−0,7576	−0,7576
$h_J \cdot 10^{13}$	1,9999	0,9160	1,755	1,755	1,755
$L_K \cdot 10^{10}$	−0,10762	−0,12635	−0,10353	−0,19126	−0,110623
$L_{JK} \cdot 10^{14}$	—	—	—	—	—
$L_{KKJ} \cdot 10^{12}$	0,2739	0,2739	0,2739	0,2739	0,2739
$L_{KJJ} \cdot 10^{15}$	−0,3251	−0,3251	−0,3251	−0,3251	−0,3251
$L_J \cdot 10^{17}$	0,2994	0,2994	0,2994	0,2994	0,2994
$l_K \cdot 10^{12}$	0,1812	0,1812	0,1812	0,1812	0,1812
$l_{KJ} \cdot 10^{14}$	—	—	—	—	—
$P_K \cdot 10^{14}$	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333
$P_{KKKJ} \cdot 10^{15}$	0,1895	0,1895	0,1895	0,1895	0,1895

Таблица X. Вращательные и центробежные постоянные (параметры гамильтониана Уотсона) состояния (000) некоторых изотопных модификаций озона,  $\text{см}^{-1}$  [109, 115]

Постоянная	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}_3$	$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$
<i>A</i>	3,488185078	3,29049002	3,1584962	3,4216748	3,2250621
<i>B</i>	0,420008328	0,44539923	0,3958952	0,3957901	0,4200689
<i>C</i>	0,37400894	0,39132966	0,3510010	0,3539743	0,3707796
$\Delta_K \cdot 10^3$	0,20388458	0,18088118	0,1668257	0,1962563	0,17383045
$\Delta_{KJ} \cdot 10^5$	−0,1902291	−0,1317952	−0,1460178	−0,194257	−0,1394931
$\Delta_J \cdot 10^6$	0,40691789	0,4478478	0,35843065	0,3637897	0,4010435
$\delta_K \cdot 10^5$	0,2920551	0,3115599	0,2536020	0,2631333	0,2815496
$\delta_J \cdot 10^7$	0,6060594	0,7290516	0,5506050	0,5252111	0,6341487
$H_K \cdot 10^7$	0,3520083	0,2955062	0,277090	0,339410	0,297244
$H_{KJ} \cdot 10^8$	−0,158923	−0,147549	−0,124992	−0,149597	−0,138661
$H_{JK} \cdot 10^{11}$	−1,4066	−1,2117	−0,100537	−0,7843	−0,9306
$H_J \cdot 10^{12}$	0,30051	0,43919	0,24327	0,28697	0,33583
$h_K \cdot 10^8$	0,15996	0,16147	0,13530	0,15749	0,15319
$h_J \cdot 10^{13}$	1,1280	1,6029	0,9627	1,1080	1,3012
$L_K \cdot 10^{11}$	—	—	−0,6299	−0,4706	−0,73694
$h_{KJ} \cdot 10^{11}$	0,2081	0,1181	—	—	—

Таблица XI. Постоянные резонансного взаимодействия Дарлингга–Деннисона для  $^{16}\text{O}_3$ ,  $\text{см}^{-1}$ 

<i>v</i>	<i>v'</i>	$h_{vv'}^{DD}$	$h_{vv'}^{DD} \cdot 10^3$	$h_{vv'}^{DD} \cdot 10^4$	$h_{vv'}^{DD} \cdot 10^3$	Литература
(200)	(002)	−27,0	1,146	−3,8448	—	[108]
(012)	(210)	−27,0	—	—	—	[111]
(201)	(003)	−46,8	—	—	0,9025	[114]

Таблица XII. Постоянные резонансного взаимодействия Кориолиса для  $^{16}\text{O}_3$ ,  $\text{см}^{-1}$ 

<i>v</i>	<i>v'</i>	$h_{vv'}^c \cdot 10^2$	$h_{vv'}^c$	$h_{vv'}^{mc} \cdot 10^6$	$h_{vv'}^{mc} \cdot 10^6$	$h_{vv'}^{mc} \cdot 10^8$	Литература
(001)	(100)	−0,99630187	−0,470	0,756880	−0,1058506	0,05842	[253]
(110)	(011)	−1,009976	−0,470	0,85510	−0,106248	−0,5931	[106]
(101)	(002)	−1,58287	0,664626	2,01482	−0,02436	—	[108]
(101)	(200)	−1,545312	−0,66468	1,16703	−0,25132	—	[108]
(111)	(012)	−1,679259	0,6742811	—	1,03787	—	[111]
(111)	(210)	−1,528501	−0,6602737	—	−1,35213	—	[111]
(021)	(120)	−1,055102	−0,470	—	—	—	[112]
(112)	(013)	−1,654548	0,31	—	—	—	[116]
(102)	(003)	−1,233	0,31	—	—	—	[114]
(201)	(102)	−0,6394	—	—	—	—	[114]

обусловлены переходами из возбужденных электронных состояний и изучены еще недостаточно. Вращательная структура таких спектров в настоящее время активно исследуется (см., например, [141, 142]).

Развитие лазерной техники и методов внутримолекулярной спектроскопии насыщения позволило использовать лазеры для исследования эффектов Штарка и Зеемана на колебательно-вращательных переходах. Применительно к озону такие исследования проводились в [143], где с помощью  $\text{CO}_2$ -лазера наблюдался эффект Зеемана на двух колебательно-вращательных переходах полосы (000)–(001). Следует сказать, что

молекула озона представляет собой исключительно удобный объект для отработки методики лазерного магнитного резонанса (малый вращательный магнитный момент, несколько хороших резонансов с частотами  $\text{CO}_2$ -лазера и др.).

Успехи ИК спектроскопии озона высокого разрешения позволили уже в конце 70-х годов использовать лазеры для мониторинга озона в атмосфере. В 1977 г. Мензисом и Шумейтом [144] были проведены первые дистанционные измерения концентрации озона с помощью непрерывного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 9,6 мкм, а в 1978 г. для этих же целей был

Таблица XIII. Экспериментальные сечения поглощения  $O_3$  (в единицах  $10^{-19} \text{ см}^2 \text{ молек}^{-1}$ ) для некоторых линий излучения 9P  $CO_2$ -лазера при различных полных давлениях смеси озон—воздух.  $T = 298 \text{ K}$  [130]

Лазерная линия	Давление, торр					
	75	150	270	355	475	735
P(8)	11,2	—	—	6,50	—	5,75
P(10)	0,50	0,76	1,24	—	1,88	2,63
P(12)	11,6	8,05	6,26	6,01	5,30	5,06
P(14)	2,5	3,20	3,66	4,49	4,82	5,30
P(16)	1,20	1,69	2,25	2,81	2,95	3,59
P(18)	2,9	3,20	3,06	2,96	2,69	2,50
P(20)	1,04	1,47	1,83	1,94	1,89	1,77
P(22)	0,15	0,33	0,63	0,64	0,66	0,79
P(24)	0,20	0,22	0,24	0,25	0,26	0,29

использован импульсный  $CO_2$ -лазер [145]. Наряду с этим существенно улучшилась техника уже ставших обычными инфракрасных и микроволновых измерений высотных распределений содержания озона в атмосфере [146–152]. Традиционные измерения концентрации озона в ИК области стали проводиться с помощью спектрометров высокого разрешения [151, 152]. Обзор современных методов (в том числе оптических) исследования атмосферного озона дан в работах [153–155].

Исследования атмосферного озона последних лет позволили обнаружить до конца еще неясный эффект аномального обогащения содержания молекул  $^{16}O^{16}O^{18}O$  и  $^{16}O^{18}O^{16}O$  в стратосфере [156]. Это значительно стимулировало изучение колебательно-вращательных спектров изотопных модификаций озона.

Наиболее сложным и тонким моментом в исследовании вращательной структуры полос поглощения озона является получение сведений о столкновительном уширении и сдвиге отдельных спектральных линий. Измерения и расчеты форм контуров, ширин и сдвигов линий  $O_3$  вызывают интерес в первую очередь в связи с приложениями в атмосферной оптике, а также в связи с исследованием межмолекулярных взаимодействий.

Хотя оценка столкновительной ширины линий  $O_3$  ( $0,156 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$  для смеси озон—воздух) была сделана еще Уолшоу в 1955 г. [43], прямые ее измерения [73, 128, 130–134, 157–171] и расчеты [171–177] были выполнены гораздо позже. Что касается индуцированного давлением сдвига линий  $O_3$ , то из-за недостаточной разрешающей силы спектрометров он долгое время вообще не исследовался. Сдвиг линий  $O_3$  был впервые обнаружен лишь в 1983 г. Монантэ и Кольмоном во вращательном (миллиметровом) спектре [161]. Первые расчеты сдвига вращательных линий  $O_3$  были выполнены в 1985 г. Гамашем и Ротманом [174], а первые экспериментальные результаты для ИК диапазона появились только в 1988 г. (Смит и др. [165]) и касались, главным образом, линий полосы  $\nu_1$ . Позже в [177] были измерены сдвиги более чем 150 линий полосы  $\nu_1 + \nu_3$  в диапазоне 2050–2150  $\text{см}^{-1}$  и даны эмпирические формулы для расчета сдвига как функции вращательных квантовых чисел. Сведения о столкновительных ширинах линий  $O_3$  входят составной частью в уже упоминавшиеся банки параметров спектральных линий атмосферных газов [119, 135–139]. В перспективе туда будет включена и вся имеющаяся к настоящему времени информация о сдвигах линий  $O_3$ . Следует отметить, что теоретические расчеты столкновительных ширин линий озона до сих пор про-

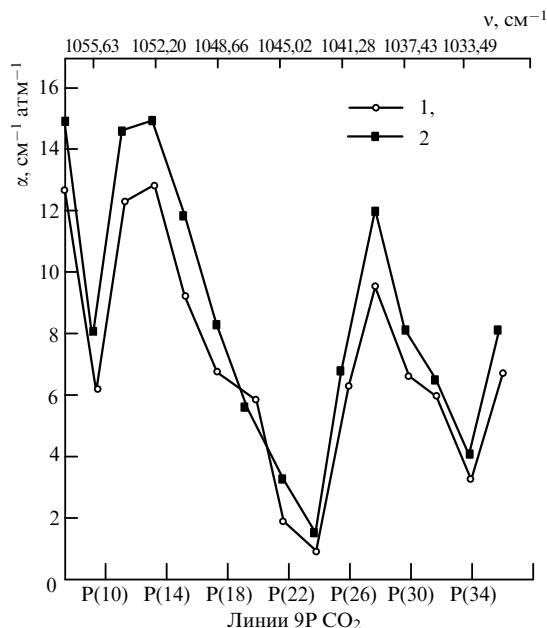


Рис. 7. Сравнение результатов измерений коэффициентов поглощения озона для различных линий 9,6 мкм излучения  $CO_2$ -лазера. 1 — по [127], 2 — по [128]

водятся в рамках различных модификаций ударной теории, предложенной Андерсоном еще в 1949 г. [178]. Вплоть до начала 80-х годов, главным образом, применялась процедура Андерсона—Цао—Карната [179], разработанная в 1962 г. В табл. XIV собраны имеющиеся к настоящему времени сведения о столкновительном уширении линий озона.

Интересные результаты, касающиеся столкновительного самоуширения линий озона и вращательного обмена были получены недавно Фланнери и др. [166, 167]. В [166] выполнено первое прямое измерение времени вращательной релаксации  $O_3$  методом двойного ИК резонанса с временным разрешением, а в [167] показано, что вращательно-неупругие столкновения обеспечивают лишь 60–70 % вклада в уширение линий.

Следует сказать отдельно несколько слов о развитии спектроскопии комбинационного рассеяния в озоне. Первая попытка получить спектр колебательного комбинационного рассеяния (КР) в озоне была предпринята еще в 1932 г. Сезерландом и Герхардом [180], однако исключительная малость сечения КР в сравнении с сечением поглощения  $O_3$  в ИК диапазоне и несовершенство экспериментальной техники не позволили в то время исследовать этот спектр. Более основательные исследования были проведены гораздо позже [181–183]. Полученный в [181] спектр содержал полосы со сдвигами 1103,3  $\text{см}^{-1}$  и 702,1  $\text{см}^{-1}$  относительно частоты возбуждающего излучения, соответствующие колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$   $O_3$ . Сечение КР в моде  $\nu_1$  для частоты возбуждающего излучения 19430  $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ ) было впервые измерено в [182]. Более точные данные о сечении КР в озоне были получены в [183]. В этой работе сечения измерены для четырех частот возбуждающего излучения аргонового лазера в диапазоне 19430–20891  $\text{см}^{-1}$  и проведен анализ поляризации рассеянного излучения (табл. XV). Обнаружено, что в рассматриваемом диапазоне частот относительные сечения КР практически постоянны. Интенсивности рамановских линий, соответ-

Таблица XIV. Столкновительные полуширины  $\gamma^{16}\text{O}_3$  колебательно-вращательных линий  $^{16}\text{O}_3$ 

Смесь	$\gamma \pm \Delta\gamma, \text{см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$	T, K	Литература	Примечание
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,106–0,126, $\pm(0,002\text{--}0,006)$	292	[161]	7 линий вращательного спектра, 75–120 ГГц, $J \leq 22, K_a \leq 3$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,07–0,16, $\pm(0,005\text{--}0,04)$	296	[160]	14 линий $\nu_1 + \nu_3, 2084,1\text{--}2085,1 \text{ см}^{-1}, J = 19\text{--}26, K_a \leq 13$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,11–0,12, $\pm 0,01$	296	[160]	8 линий $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3, 2775,84\text{--}2776,39 \text{ см}^{-1}, J = 10, K_a \leq 7$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,104–0,127	300	[173]	Расчет, $J \leq 34, K_a \leq 15, \text{A-полосы}$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,108–0,11	300	[173]	То же, В-полосы
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,144	285	[157]	1 линия $\nu_1, 1129,442 \text{ см}^{-1}$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,0820–0,1164, $\pm(5\text{--}14) \%$	296	[170]	79 линий $\nu_2, 47$ линий $\nu_1, 189$ линий $\nu_2 + \nu_3, 33$ линии $\nu_1 + \nu_3, 7$ линий $2\nu_3$ ; диапазон 4,8–17 мкм
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,0841–0,125, $\pm(0,002\text{--}0,008)$	296	[167]	15 линий $\nu_3, 1015,4393\text{--}1058,3232 \text{ см}^{-1}, J \leq 27, K_a \leq 12$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,0839–0,1143, $\pm 4 \%$	296	[169]	213 линий $\nu_1 + \nu_3, 2060,3402\text{--}2134,2753 \text{ см}^{-1}, J = 2\text{--}45, K_a \leq 13$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,0972–0,1031, $\pm 4 \%$	296	[169]	16 линий $2\nu_1, 2171,1712\text{--}2187,5270 \text{ см}^{-1}, J = 18\text{--}39, K_a \leq 1$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,0861–0,1054, $\pm 4 \%$	296	[169]	8 линий $2\nu_3, 2066,8278\text{--}2122,2309 \text{ см}^{-1}, J = 15\text{--}32, K_a \leq 9$
$\text{O}_3\text{—O}_3$	0,107–0,125, $\pm(0,002\text{--}0,004)$	292	[163]	3 линии вращательного спектра, 93,95–101,74 ГГц, $J = 2, 4, 14, K_a = 0, 2$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,069–0,078, $\pm(0,002\text{--}0,003)$	292	[163]	3 линии вращательного спектра, 93,95–101,74 ГГц, $J = 2, 4, 14, K_a = 0, 2$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,053–0,058, $\pm(0,002\text{--}0,005)$	296	[160]	9 линий $\nu_1 + \nu_3, 2084,1\text{--}2085,1 \text{ см}^{-1}, J = 21\text{--}26, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,08–0,1	298	[130]	5 линий $\nu_3, 1043,189\text{--}1053,9192 \text{ см}^{-1}$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,0610–0,0734, $\pm(0,002\text{--}0,004)$	296	[164]	4 линии вращательного спектра, 101,7–110,8 ГГц, $J \leq 29, K_a \leq 4$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,0505–0,0568	296	[175]	Расчет, 127 линий $\nu_3, J \leq 28, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,0508–0,0556	296	[175]	Расчет, 9 линий $\nu_1 + \nu_3, J = 20\text{--}25, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,0607–0,0789	296	[176]	Вращательный спектр, расчет, 6 линий, $J \leq 29, K_a \leq 4$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,035–0,038	300	[173]	Расчет, $J \leq 34, K_a \leq 15, \text{A-полосы}$
$\text{O}_3\text{—O}_2$	0,034–0,038	300	[173]	То же, В-полосы
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,058–0,092	293	[172]	Вращательный спектр, расчет, 18 линий, $J = 20\text{--}35$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,067–0,072, $\pm(0,001\text{--}0,003)$	296	[160]	9 линий $\nu_1 + \nu_3, 2084,1\text{--}2085,1 \text{ см}^{-1}, J = 21\text{--}26, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,061–0,07	300	[172]	Расчет, $J \leq 34, K_a \leq 15, \text{A-полосы}$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,058–0,07	300	[172]	То же, В-полосы
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0543–0,0992	292	[162]	156 линий (главным образом, $\nu_3$ ), 987,214–1139,050 $\text{см}^{-1}, J \leq 52, K_a \leq 10$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0986–0,1166	220	[168]	33 линии $\nu_3, 1025,0560\text{--}1053,6083 \text{ см}^{-1}, J = 13\text{--}20, K_a \leq 9$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,076–0,090, $\pm(0,001\text{--}0,003)$	292	[163]	3 линии вращательного спектра, 93,95–101,74 ГГц, $J = 2, 4, 14, K_a = 0, 2$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0741–0,0842	296	[164]	4 линии вращательного спектра, 101,7–110,8 ГГц, $J \leq 29, K_a \leq 4$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0676–0,0793	296	[175]	Расчет, 127 линий $\nu_3, J \leq 28, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0681–0,0714	296	[175]	Расчет, 9 линий $\nu_1 + \nu_3, J = 20\text{--}25, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0726–0,0887	296	[176]	Вращательный спектр, расчет, 6 линий, $J \leq 29, K_a \leq 4$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,0551–0,0907, $\pm(2\text{--}6) \%$	300	[165]	60 линий $\nu_1, 6$ линий $\nu_3, 1070,9898\text{--}1139,05 \text{ см}^{-1}, J = 9\text{--}55, K_a \leq 10$
$\text{O}_3\text{—N}_2$	0,059–0,081	296	[174]	Вращательный спектр, расчет, $J \leq 35, K_a \leq 35$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,078	293	[43]	$\nu_3$ , оценка из спектра с низким разрешением
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,118, $\pm 0,004$	296	[172]	Две линии вращательного спектра: 118,3 и 110,8 ГГц
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,082	295	[128]	$\nu_3, 1031,4\text{--}1057,3 \text{ см}^{-1}$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,1–0,121	298	[130]	5 линий $\nu_3, 1043,189\text{--}1053,9192 \text{ см}^{-1}$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,07–0,1125, $\pm 5 \%$	296	[158]	11 линий $\nu_1, 998,749\text{--}1129,429 \text{ см}^{-1}, J = 9\text{--}46, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,071–0,0961, $\pm 5 \%$	296	[158]	18 линий $\nu_3, 998,749\text{--}1129,429 \text{ см}^{-1}, J = 9\text{--}50, K_a \leq 14$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,0610–0,0841	296	[159]	11 линий $\nu_1, 5$ линий $\nu_3, 1069,249\text{--}1104,032 \text{ см}^{-1}, J = 9\text{--}60, K_a \leq 10$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,0637–0,0755	296	[175]	Расчет, 127 линий $\nu_3, J \leq 28, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,0644–0,0678	296	[175]	Расчет, 9 линий $\nu_1 + \nu_3, J = 20\text{--}25, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,063–0,068	296	[160]	9 линий $\nu_1 + \nu_3, 2084,1\text{--}2085,1 \text{ см}^{-1}, J = 21\text{--}26, K_a \leq 11$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,071–0,087	300	[173]	Расчет, $J \leq 34, K_a \leq 15, \text{A-полосы}$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,067–0,086	300	[173]	То же, В-полосы
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,0539–0,0929, $\pm(2\text{--}6) \%$	300	[165]	60 линий $\nu_1, 6$ линий $\nu_3, 1070,9898\text{--}1139,05 \text{ см}^{-1}, J = 9\text{--}55, K_a \leq 10$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,056–0,077	296	[174]	Вращательный спектр, расчет, $J \leq 35, K_a \leq 35$
$\text{O}_3\text{—воздух}$	0,076–0,086, $\pm(0,0005\text{--}0,005)$	292	[163]	3 линии вращательного спектра, 93,95–101,74 ГГц, $J = 2, 4, 14, K_a = 0, 2$

Таблица XV. Относительные сечения спонтанного комбинационного рассеяния видимого света в озоне и степень деполаризации рассеянного излучения [183] ( $\sigma_{\text{N}_2} \cong (4,3 \pm 2) \cdot 10^{-31} \text{ см}^2 \text{ ср}^{-1}$ ; это значение соответствует Q-ветви колебательного перехода 0–1  $\text{N}_2$  при длине волны возбуждающего излучения  $\lambda \cong 514,5 \text{ нм}$ )

Лазерная частота, $\text{см}^{-1}$	$\sigma_{\text{O}_3}/\sigma_{\text{N}_2} (\pm 12 \%)$	$\delta_p (\pm 0,01)$
20891	2,3	0,05
20487	2,5	0,03
20135	2,8	0,04
19430	2,2	0,10

ствующих полностью симметричным колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$   $\text{O}_3$ , исследовались также в [184]. Сечения КР для ряда атмосферных газов (включая озон) получены в [185] при возбуждении их излучением КrF-лазера ( $\lambda = 248,5 \text{ нм}$ ). Для озона и кислорода обнаружено резонансное увеличение сечения рассеяния. Перспективным методом получения сведений о высоколежащих уровнях молекулы  $\text{O}_3$  является метод резонансного комбинационного рассеяния (см., например, [25, 186–188]) благодаря высоким значениям сечения. Спектр резонансного КР в озоне при длине волны накачки  $\lambda = 266 \text{ мкм}$ , соответствующей полосе Гартли, был экспериментально получен в [25].

Он содержал колебательные полосы в диапазоне 2,7–3,35 мкм, что позволило определить положение многих высоколежащих уровней  $O_3$ . Следует отметить, что исследования резонансного КР озона являются скорее предметом ультрафиолетовой, а не инфракрасной спектроскопии и поэтому затронуты нами лишь вскользь.

### 3.2. Нелинейная спектроскопия

Появление мощных  $CO_2$ -лазеров стимулировало рождение новой области спектроскопии озона — нелинейной лазерной ИК спектроскопии. Предметом детального изучения стали многочисленные эффекты, сопровождающие воздействие на озон интенсивного лазерного излучения: насыщение поглощения, каскадное и многофотонное возбуждение, стимулирование диссоциации и химических реакций, генерация гармоник и т.д. В значительной мере развитие нелинейной спектроскопии озона было обусловлено острым интересом исследователей, возникшим в начале 70-х годов, к управлению химическими реакциями с помощью лазерного излучения, селективной по связям фотохимии и бесстолкновительной диссоциации молекул. Однако интерес к нелинейной ИК спектроскопии озона обусловлен не только этим. Молекула  $O_3$  является удобным объектом для изучения процессов, происходящих в трехатомных молекулах под действием сильных лазерных полей и обладающих целым рядом особенностей по сравнению с аналогичными процессами в двухатомных и больших многоатомных молекулах. Среди трехатомных молекул озон выделяется следующими важными свойствами: 1) низкой энергией диссоциации; 2) высокой плотностью колебательно-вращательных уровней; 3) сильным резонансным поглощением 9,6 мкм излучения  $CO_2$ -лазера. Именно эти свойства вместе взятые делают озон, несмотря на его химическую нестойкость, удобным объектом для исследования поведения трехатомных молекул в сильных лазерных ИК полях.

Излучение мощных импульсных  $CO_2$ -лазеров еще в начале 70-х годов применялось для селективного возбуждения состояния (001) озона с целью исследования динамики температуры при последующей релаксации колебательной энергии. Таким способом были измерены скорости внутримодовой, межмодовой и колебательно-поступательной релаксации озона [189–191]. Позднее для исследования релаксационных процессов в озоне стал применяться метод двойного ИК резонанса [192–194]. В [192] проведены эксперименты в чистом озоне и обнаружено, что межмодовый обмен  $v_1, v_3 - v_2$  идет почти в два раза быстрее, чем считалось до тех пор в соответствии с результатами Розена и Кула [189–191]. В [193, 194] аналогичные измерения скоростей релаксации проведены в присутствии буферных газов  $O_2, N_2, Ar$ .

Развитие лазерной техники и связанные с ней попытки получить генерацию в различных газах не оставили в стороне и озон. В 1968 г. была получена лазерная генерация в озоне (в смеси  $O_3 - N_2$ ) на длинах волн 6,60; 8,49; 9,01 и 9,06 мкм [195].

Попытка обнаружения первого нелинейно-оптического эффекта в озоне (диссоциации под действием мощного импульса  $CO_2$ -лазера) была предпринята в 1979 г. Прохом и Шредером [196], но корректного объяснения этот эксперимент не получил. В работах [197–200] исследовалось влияние колебательного возбуждения  $O_3$  излучением  $CO_2$ -лазера на спектр УФ поглоще-

ния озона. Было показано, что ИК возбуждение ведет к существенному изменению сечений УФ поглощения  $O_3$ . На основе этого был предложен метод определения степени возбуждения и скорости релаксации колебательной энергии  $O_3$  с помощью УФ излучения. Позднее для диагностики заселенностей колебательных уровней озона стал применяться метод CARS-спектроскопии [201]. В [200] были также впервые проведены исследования спектральной и энергетической зависимости среднего числа поглощенных озоном квантов излучения  $CO_2$ -лазера и обнаружен эффект насыщения поглощения на некоторых лазерных частотах. Исследование эффекта насыщения может дать ценную информацию о константах релаксационных процессов и о распределении заселенностей уровней. В низкотемпературной конденсированной фазе эффект насыщения поглощения в моде  $v_3 O_3$  наблюдался еще в 1979 г. [202]. В этой работе были определены также релаксационные времена. Недавно с помощью эффекта насыщения измерялись и колебательные температуры озона (в смеси  $O_3 - Ar$ ) [203]. Обширные теоретические и экспериментальные исследования возбуждения и диссоциации озона под действием импульса  $CO_2$ -лазера в столкновительных условиях поглощения излучения были выполнены в [204–222]. Используемые диапазоны частот и мощностей излучения были существенно шире применявшихся в [200]. В частности, максимальная интенсивность импульсов излучения  $CO_2$ -лазера в экспериментах достигала нескольких единиц  $ГВт\ см^{-2}$ . Среди интересных эффектов, полученных в этих работах, следует выделить эффект снятия вращательного насыщения ("узкого горла") в сильном лазерном поле [208, 209, 212–214]; лазерно-стимулированное нетепловое взрывное разложение озона [213], а также возможность эффективной генерации третьей гармоники и суммарной частоты в молекулах  $O_3$  [211, 217]. Для случая лазерного возбуждения  $O_3$  в условиях развитого колебательного энергообмена в смеси  $O_3 - O_2$  исследования поглощенной энергии были проведены Раффелом и Вольфрумом [223]. Помимо этого ими изучалось взрывное разложение озона под действием лазерного импульса, однако в отличие от [213] оно носило тепловой характер [224]. Термическое взрывное разложение озона, инициированное лазерным излучением, исследовалось также в [225]. Необходимо отметить, что термическому разложению озона под действием лазерного ИК излучения уделялось много внимания (см., например, [226–229]). Другим интересным эффектом, позволяющим управлять химическими реакциями с помощью ИК излучения, является сильное ускорение бимолекулярных реакций озона при колебательном возбуждении реагентов [230–234]. Бесстолкновительное многофотонное возбуждение и диссоциация  $O_3$  в поле мощного ИК излучения моделировались в рамках классического описания Хэнзелом [235]. Более корректное квантовое описание этих явлений с учетом реальной вращательной структуры спектра колебательных уровней дано в теоретических работах Куака и Сатклиффа [236–239]. В частности, ими была показана возможность оптического возбуждения  $O_3$  по деформационной (изгибной) моде вплоть до границы диссоциации [237] и возможность инверсии колебательно-вращательных заселенностей  $O_3$  при многофотонном возбуждении [238]. В качестве иллюстрации на рис. 8 показан расчетный спектр бесстолкновительного двухфотонного возбуждения молекул  $O_3$ . В то же время к

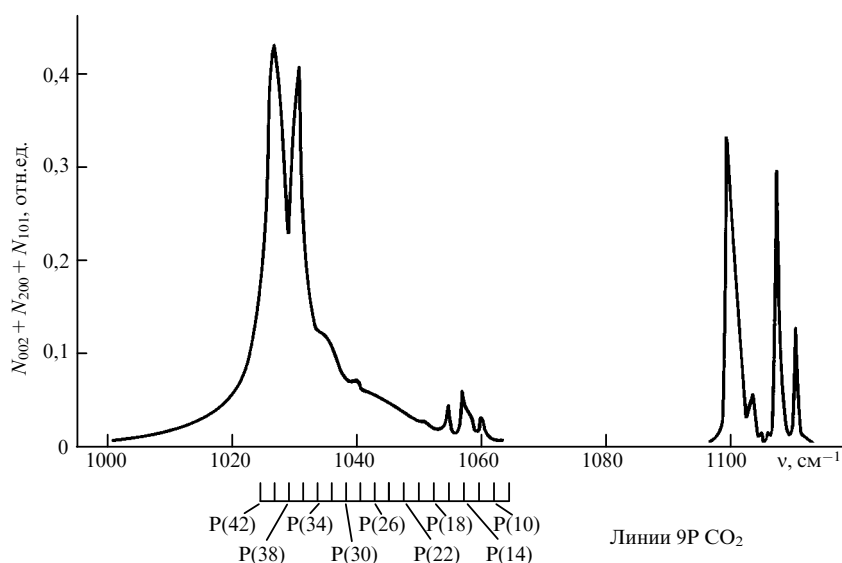


Рис. 8. Спектр бесстолкновительного двухфотонного возбуждения молекул озона [238]. По оси ординат отложена средняя по времени суммарная заселенность колебательных уровней (002), (200), (101). Расчет для интенсивности излучения  $I = 40$  ГВт см<sup>-2</sup> и начальной температуры  $T = 0$  К

количественным результатам работ [236–239] следует относиться с известной долей осторожности, поскольку они получены с использованием уже устаревших спектроскопических констант.

#### 4. Современное состояние и перспективы развития

Как видно из сказанного выше, успехи современной инфракрасной и микроволновой спектроскопии озона несомненны. Однако в сравнении с другими простыми трехатомными молекулами, как, например, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, имеющаяся информация все же недостаточна. Так, практически не исследована вращательная структура колебательных состояний озона с суммой колебательных квантовых чисел  $v_1 + v_2 + v_3 > 4$ . Сведения о большинстве высоколежащих колебательных уровней носят разрозненный характер, что затрудняет получение из них надежных спектроскопических постоянных. Сложность получения информации о высоколежащих состояниях озона обусловлена следующими причинами. Регистрация большинства линий "горячих" полос затруднена их малой интенсивностью, проведение же измерений при высоких температурах (что обычно делается в таких случаях для стабильных газов) для озона неприемлемо из-за быстрого его разложения в этих условиях. По этой же причине очень мало известно о температурной зависимости столкновительных ширин и сдвигов линий O<sub>3</sub>. С другой стороны, теоретическая обработка спектров высоколежащих состояний должна проводиться с учетом резонансного взаимодействия многих состояний, параметры которых далеко не всегда известны. Во многих случаях такая задача оказывается попросту некорректной.

Помимо этого существует еще одна трудность принципиального характера, которая существенно тормозит дальнейшее развитие спектроскопии высоколежащих состояний всех молекул. Она связана с тем, что используемые в настоящее время на практике теоретические методы анализа колебательных и колебательно-враща-

тельных спектров основаны на теории возмущений. Потенциальная функция молекулы при этом берется в виде разложения в ряд Тейлора. Для малых значений колебательных квантовых чисел  $v_i$  это приближение работает достаточно хорошо, но с увеличением  $v_i$  такая модель становится все менее работоспособной, требуя учета членов разложения более высоких порядков. Аналогичная проблема существует и при использовании эффективных вращательных гамильтонианов Уотсона для больших  $J$ , где также необходимо учитывать значительное число членов разложения. Более того, начиная с некоторого значения  $J$ , зависящего от степени колебательного возбуждения, ряд гамильтониана Уотсона перестает быть сходящимся [240]. Одним из возможных выходов из этой ситуации является представление гамильтониана в виде асимптотического ряда, однако такой подход еще недостаточно разработан. Для анализа колебательных спектров перспективными являются теории, использующие внутримолекулярный потенциал в замкнутой форме, т.е. без его разложения в ряд.

Развитие упомянутых новых теоретических подходов находится в начальной стадии. Отчасти это обусловлено бедностью данных о спектрах состояний вблизи границы диссоциации. Особо это касается спектров изотопных модификаций озона. Поэтому ближайшей задачей в этом направлении является накопление экспериментальной информации, которая должна стимулировать развитие новых теоретических подходов. Весьма перспективными в этом отношении могут оказаться различные методы лазерной спектроскопии и нелинейной оптики, позволяющие селективно возбуждать колебательные и колебательно-вращательные состояния. Некоторые из них (CARS-диагностика, генерация третьей гармоники и суммарной частоты) уже успешно применялись к O<sub>3</sub>. Другие (как, например, ИК возбуждение молекул сверхкороткими импульсами с плавной перестройкой частоты [241]) еще ждут своего применения к озону. Большое количество ценной информации о состояниях вблизи границы диссоциации O<sub>3</sub> может дать спектроскопическая диагностика продуктов химических реакций озона,

в том числе реакций фотодиссоциации [242, 243] и рекомбинации [27–30]. Сдерживающим фактором в применении лазеров для селективного возбуждения отдельных колебательно-вращательных состояний является в настоящее время отсутствие мощных и доступных генераторов с плавной перестройкой частоты монохроматического излучения в ИК диапазоне.

Исследования спектроскопических проявлений межмолекулярных взаимодействий озона по сравнению с другими молекулами также находятся в начальной стадии развития: еще недостаточен экспериментальный материал, слабо исследована температурная зависимость уширения и сдвига линий и т.д. Для озона имеются данные лишь о действующих мультипольных взаимодействиях с некоторыми простыми молекулами [172, 173] и о сферически-симметричном потенциале Леннард-Джонса для  $O_3-O_3$  [244],  $O_3-N_2$ ,  $O_3-O_2$  [176]. Ничего не известно об анизотропии межмолекулярных взаимодействий, нет расчетов *ab initio*. Здесь открывается широкое поле для деятельности. Следует отметить также уже назревшую необходимость пересмотра традиционных теорий уширения и сдвига спектральных линий (Андерсона–Цао–Карната и др. модификаций ударного приближения). Эта необходимость связана в первую очередь с требованием учета столкновений всех типов (упругих, неупругих, столкновительных комплексов), а также колебательно-вращательных взаимодействий (в том числе резонансных), деталей траекторной динамики. Некоторые из этих вопросов уже активно разрабатываются применительно к более изученным молекулам, например, таким, как  $H_2O$  [240] и  $HCl$  [245]. Перспективным для озона в этом отношении является также прямое моделирование на ЭВМ методом классических траекторий процессов столкновительного колебательно-вращательного обмена [246].

## 5. Заключение

Подводя итог, выделим четыре этапа (периода) в развитии колебательно-вращательной спектроскопии озона. *Первый период* (вторая половина XIX в. — конец 20-х годов XX в.) характеризуется медленным накоплением чисто описательных сведений о полосах поглощения озона в ИК области спектра, стремлением отделить спектр озона от спектров сопутствующих газов, неизбежно присутствовавших в смеси из-за невозможности получить чистый озон. Попытки анализа имеющихся спектров не предпринимались, поскольку квантовая механика молекулы в то время делала лишь первые шаги. Мировая научная общественность только к концу этого периода осознала необходимость выделения проблемы атмосферного озона как особо важной: лишь в 1929 г. был созван в Париже первый конгресс по атмосферному озону и образована международная комиссия по озону.

С быстрыми успехами квантовой механики молекулы связан *второй период* развития колебательно-вращательной спектроскопии озона (начало 30-х — конец 40-х годов). Для него характерны многочисленные попытки интерпретировать ИК спектр озона. Неудача этих попыток была обусловлена в первую очередь переоценкой качества имевшихся в то время экспериментальных данных, несмотря на успехи в получении практически чистого озона. Уровень развития техники спектроскопического эксперимента не соответствовал значительно возросшему уровню развития теории. Ко второму периоду относятся также первые измерения дипольного момента и прямые измерения геометрических параметров молекулы  $O_3$ , а также начало освоения ИК диапазона в оптическом контроле атмосферного озона.

Несмотря на значительно большую, чем на первом этапе, активность в исследовании озона, второй период не дал надежных результатов. Его условно можно охарактеризовать как подготовительный.

*Третий период* (конец 40-х — начало 70-х годов) отмечен значительными успехами в исследовании озона, обусловленными развитием как техники спектроскопии, так и теоретических, и вычислительных методов. Стала бурно развиваться микроволновая спектроскопия, позволившая получить много ценной информации. Лишь на этом этапе стали возможными серьезные исследования вращательной структуры полос озона, в том числе исследования столкновительного уширения отдельных линий. Были проведены первые дистанционные измерения содержания озона в атмосфере путем измерений в МВ диапазоне и существенно улучшена техника измерений в ИК диапазоне.

*Четвертый период* начался примерно в середине 70-х годов и продолжается в настоящее время. К этому времени проблема озона в значительной мере уже перешла из области науки в область экономики и политики [247], что значительно стимулировало создание крупномасштабных исследовательских программ [248–251]. Небывалый интерес к молекуле  $O_3$  вызвало обнаружение озоновых "дыр" в атмосфере [252]. Четвертый период характеризуется исключительным обилием информации, связанным с новым уровнем экспериментальной техники (фурье-анализаторы, плавное перестраиваемые лазерные спектрометры, широкое использование ЭВМ в эксперименте и т.п.), созданием на базе ЭВМ банков спектроскопических данных. Родилась и стала успешно развиваться нелинейная лазерная спектроскопия озона. Лазеры стали широко применяться для контроля концентрации озона. В то же время наметилось отставание развития теоретических представлений, сформированных, главным образом, на третьем этапе, и, которые оказались уже не в состоянии объяснить все многообразие имеющихся экспериментальных данных. Современная ситуация напоминает чем-то ситуацию, сложившуюся на втором этапе, но с точностью наоборот. Дальнейшие успехи инфракрасной и микроволновой спектроскопии озона будут, по-видимому, связаны с совершенствованием существующих и развитием принципиально новых теоретических представлений в молекулярной спектроскопии, а также с широким применением методов экспериментальной нелинейной оптики (CARS-спектроскопия, генерация гармоник и составных частот, использование сверхкоротких импульсов для возбуждения молекул). Перспективным, на наш взгляд, является и развитие комбинированных экспериментальных методов, таких как двойные ИК-УФ и ИК-МВ резонансы. Новую фундаментальную информацию об озоне даст также всестороннее изучение колебательно-вращательных спектров его изотопных модификаций.

## Список литературы

1. Tyndall J *Contribution to Physics in the Domain of Radiant Heat* (London, 1872)
2. Ångström K *Ark. Mat. Astr. Fys.* **1** 347 (1904)
3. Ångström K *Ark. Mat. Astr. Fys.* **1** 395 (1904)
4. Ladenburg E, Lehmann E *Ann. d. Phys. Ser 4* **21** 305 (1906)
5. Gerhard S L *Phys. Rev* **42** (5) 622 (1932)
6. Warburg E, Leithäuser G *Ann. d. Phys.* **23** 209 (1907)
7. Warburg E, Leithäuser G *Ann. d. Phys.* **28** 313 (1909)
8. Hettner G, Pohlman R, Schumacher H J *Zs. Phys.* **91** (5–6) 372 (1934)

9. Brewer A K, Westhaver J W *J. Phys. Chem.* **34** 1280 (1930)
10. Badger R M, Bonner L G *Phys. Rev.* **43** 305 (1933)
11. Benedict W S *Phys. Rev.* **43** (7) 580 (1933)
12. Sutherland G B B M, Penny W G *Proc. Roy. Soc.* **156** 678 (1936)
13. Adel A, Slipher V M, Fouts O *Phys. Rev.* **49** (4) 288 (1936)
14. Shand W, Spurr R A *J. Am. Chem. Soc.* **65** 179 (1943)
15. Simpson D M *Trans. Farad. Soc.* **41** (4-5) 209 (1945)
16. Adel A, Dennison D M *J. Chem. Phys.* **14** (6) 379 (1946)
17. Simpson D M *J. Chem. Phys.* **15** (11) 846 (1947)
18. Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)
19. Wilson M K, Badger R M *J. Chem. Phys.* **16** (7) 741 (1948)
20. Klein M J, Cleveland F F, Meister A G *J. Chem. Phys.* **19** (8) 1068 (1951)
21. Cleveland F F, Klein M J *J. Chem. Phys.* **20** 337 (1952)
22. Badger R M, Wilson M K *J. Chem. Phys.* **18** (7) 998 (1950)
23. McCaa D J, Shaw J H *J. Molec. Spectrosc.* **25** (3) 374 (1968)
24. Barbe A, Secroun C, Jouve P *J. Molec. Spectrosc.* **49** 171 (1974)
25. Imre D G, Kinsey J L, Field R W, Katayama D H *J. Phys. Chem.* **86** 2564 (1982)
26. Rawlins W T, Armstrong R A *J. Chem. Phys.* **87** (9) 5202 (1987)
27. Rawlins W T, Caledonia G E, Armstrong R A *J. Chem. Phys.* **87** (9) 5209 (1987)
28. Adler-Golden S M, Smith D R *Planet. and Space Sci.* **38** (9) 1121 (1990)
29. Adler-Golden S M, Mattew M W, Smith D R, Ratkowski A J *J. Geophys. Res.* **A 95** (9) 15243 (1991)
30. Stair A T, Jr, Sharma R D, Nadile R M et al. *J. Geophys. Res.* **90** 9763 (1985)
31. Fowle F E *Smithsonian Misc. Coll.* **68** (8) 41 (1917)
32. Devaux J C. *R. Ac. Sci. (Paris)* **193** 1207 (1931)
33. Devaux J C. *R. Ac. Sci. (Paris)* **198** 1595 (1934)
34. Devaux J C. *R. Ac. Sci. (Paris)* **201** 1500 (1935)
35. Adel A, Slipher V M, Barker E F *Phys. Rev.* **47** 580 (1932)
36. Adel A, Lampland C O *Astrophys. J.* **91** 481 (1940)
37. Strong J *Phys. Rev.* **55** (11) 1114 (1939)
38. Strong J, Watanabe K *Phys. Rev.* **57** (11) 1049 (1940)
39. Strong J *J. Frankl. Instit.* **231** (2) 121 (1941)
40. Vigroux E *Ann. d. Phys.* **8** 709 (1953)
41. Paetzold H K *Zs. Naturforsch.* **11a** (2) 128 (1956)
42. Raschke E *Beitr. Phys. Atm.* **38** (2) 97 (1965)
43. Walshaw C D *Proc. Phys. Soc. London A* **68** (426) 530 (1955)
44. Walshaw C D *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **82** (352) (1956)
45. Walshaw C D *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **83** (357) 315 (1957)
46. Гальцев А П Исследование полосы поглощения озона 9,6 мкм в искусственной атмосфере. В кн. *Проблемы физики атмосферы* (Под ред. Кондратьева К.Я.) (Л.: Изд-во ЛГУ, 1967) вып. 5, с. 111-128
47. Strong J *Phys. Rev.* **54** 242(A) (1938)
48. Benesch W M *Phys. Rev.* **76** 863 (1949)
49. Adel A *Bull. Chem. Meteorol. Soc.* **35** 250 (1954)
50. Goody R M, Walshaw C D Absorption by the 9,6 mkm band of ozone In *Proc. Toronto Meteorol. Conference (Roy. Meteorol. Soc., 1954)* (London, 1954) p. 49
51. Rice M L, Thuronyi G Annotated bibliography on ozone in the atmosphere (1858-1953) *Meteorol. Abstracts* **10** (5) 759 (1959)
52. Хргиан А Х *Физика атмосферного озона* (Л.: Гидрометеиздат, 1973)
53. Migeotte M, Neven L, Vigroux E *Physica* **18** (11) 982 (1952)
54. Kaplan L D, Migeotte M V, Neven L *J. Chem. Phys.* **24** (6) 1183 (1956)
55. Clough S A, Kneizys F X *J. Chem. Phys.* **44** (5) 1855 (1966)
56. Barbe A, Secroun C, Jouve P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **64** (3) 343 (1977)
57. Vigroux E, Migeotte M, Neven L *Physica* **19** 140, 143 (1953)
58. Nexsen W E, Jr., *Scientific report 1. AFCRL-TN-56-265* (Air Force Cambridge Research Center, 1956)
59. McCaa D J, Shaw J H *Appl. Opt.* **2** 581 (1963)
60. Trajmar S, McCaa D J *J. Molec. Spectrosc.* **14** (3) 244 (1964)
61. Snider D E, Shaw J H *J. Molec. Spectrosc.* **44** (2) 400 (1972)
62. Трамс Ч, Шавлов А *Радиоспектроскопия* (М.: ИЛ, 1959)
63. Trambarulo R, Ghosh S N, Burrus C A, Jr., Gordy W *J. Chem. Phys.* **21** (5) 851 (1953)
64. Hughes R H *J. Chem. Phys.* **21** 959 (1953)
65. Lewis G L, Smyth C P *J. Amer. Chem. Soc.* **61** 3063 (1939)
66. Epprecht G W *Zs. angew. Math. Phys.* **1** (2), 138 (1950)
67. Hughes R H *J. Chem. Phys.* **24** (1) 131 (1956)
68. Pierce L J *J. Chem. Phys.* **24** (1) 139 (1956)
69. Burrus C A *J. Chem. Phys.* **30** (4) 976 (1959)
70. Gora E K *J. Molec. Spectrosc.* **3** (1) 78 (1959)
71. Gora E K Interpretation of experimental absorption profiles for ozone and sulfur dioxide in the far infrared. *Mem. Soc. Roy. Sci. Liege (Belgium)* **9** 73 (1964)
72. Tanaka T, Morino Y *J. Molec. Spectrosc.* **33** (3) 538 (1970)
73. Lichtenstein M, Gallagher J J, Clough S A *J. Molec. Spectrosc.* **40** (1) 10 (1971)
74. Depannemaecker J C, Duterage B, Bellet J C. *R. Ac. Sci. (Paris) B* **279** 287 (1974)
- Depannemaecker J C, Duterage B, Bellet J *JQSR* **17** (4) 519 (1977)
75. Pochan J M, Stone R G, Flygare W H *J. Chem. Phys.* **51** (10) 4278 (1969)
76. Mack K M, Muentner J S *J. Chem. Phys.* **66** (12) 5278 (1977)
77. Meerts W L, Stolte S, Dymanus A *J. Chem. Phys.* **19** 467 (1977)
78. Monnanteuil N, Depannemaecker J C, Bellet J et al. *J. Molec. Spectrosc.* **71** 399 (1978)
79. Lovas F J *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7** 1445 (1978)
80. King C W, Hainer R M, Cross C P *J. Chem. Phys.* **11** 27 (1943)
81. Cross C P, Hainer R M, King C W *J. Chem. Phys.* **12** 210 (1944)
82. Kivelson D, Wilson E B *J. Chem. Phys.* **20** 1575 (1952)
83. Watson J K G *J. Chem. Phys.* **45** (4) 1360 (1966)
84. Watson J K G *J. Chem. Phys.* **46** (5) 1935 (1967)
85. Watson J K G *J. Chem. Phys.* **48** (1) 181 (1968)
86. Watson J K G *J. Chem. Phys.* **48** (10) 4517 (1968)
87. Caton W M, Welch W J, Silver S *J. Geophys. Res.* **72** (24) 6137 (1967)
88. Moody H J Millimeter wave radiometry In *Aerospace Electronics Symposium (abstracts)*. Toronto, Canada, 15-16 March, 1971, p. 1
89. Harries J E, Burroughs W J *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* **97** 414 519 (1971)
90. Наумов А П *Изв. вузов. Сер. Радиофизика* **15** (5) 682 (1972)
91. Kolbe W F, Buscher H, Leskovar B *JQSR* **18** (1) 47 (1977)
92. El-Sherbihiy M M, Ballik E A, Shewchun J et al. *Appl. Opt.* **18** (8) 1198 (1979)
93. Courtois D, Thiebaux C, Delahaigue A *Int. J. Infrared and Millimeter Waves* **8** (2) 103 (1987)
94. Bellini M, De Natale P, Di Lonardo G et al. *J. Molec. Spectrosc.* **152** (1) 256 (1992)
95. Barbe A, Secroun C, Jouve P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **75** 103 (1979)
96. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Barbe A et al. *J. Molec. Spectrosc.* **80** 185 (1980)
97. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Rothman L S *Appl. Opt.* **19** (5) 655 (1980)
98. Secroun C, Barbe A, Jouve P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **85** 8 (1981)
99. Barbe A, Secroun C, Jouve P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **86** 286 (1981)
100. Goldman A, Gillis J R, Murcray D J et al. *J. Molec. Spectrosc.* **96** (2) 279 (1982)
101. Barbe A, Secroun C, Goldman A, Gillis J R *J. Molec. Spectrosc.* **100** 377 (1983)
102. Pickett H M, Cohen E A, Margolis J S *J. Molec. Spectrosc.* **110** (2) 186 (1985)
103. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Devi V M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **118** (2), 334 (1986)
104. Camy-Peyret C, Flaud J-M, Perrin A et al. *J. Molec. Spectrosc.* **118** (2) 345 (1986)
105. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Devi V M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **122** (1) 221 (1987)
106. Devi V M, Flaud J-M, Camy-Peyret C et al. *J. Molec. Spectrosc.* **125** (1) 174 (1987)
107. Pickett H M, Cohen E A, Brown L R et al. *J. Molec. Spectrosc.* **128** (1) 151 (1988)
108. Rinsland C P, Smith M A H, Flaud J-M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **130** (1) 204 (1988)
109. Flaud J-M, Camy-Peyret C, N'Gom A et al. *J. Molec. Spectrosc.* **133** (1) 217 (1989)
110. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Rinsland C P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **134** (1) 106 (1989)
111. Smith M A H, Rinsland C P, Devi V M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **139**



- (1) 171 (1990)
112. Rinsland C P, Smith M A H, Devi V M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **139** (2) 343 (1990)
113. Camy-Peyret C, Flaud J-M, Rinsland C P et al. *J. Molec. Spectrosc.* **139** (2) 353 (1990)
114. Camy-Peyret C, Flaud J-M, Smith M A H et al. *J. Molec. Spectrosc.* **141** (1) 134 (1990)
115. Perrin A, Vasserot A-M, Flaud J-M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **143** (2) 311 (1990)
116. Devi V M, Perrin A, Flaud J-M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **143** (2) 381 (1990)
117. Rinsland C P, Smith M A H, Devi V M *J. Molec. Spectrosc.* **149** (2) 474 (1991)
118. Perrin A, Vasserot A-M, Flaud J-M *J. Molec. Spectrosc.* **149** (2) 519 (1991)
119. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Rinsland C P et al. *Appl. Opt.* **29** (25) 3667 (1991)
120. Heyart M, Perrin A, Flaud J-M, Camy-Peyret C *J. Molec. Spectrosc.* **156** (1) 210 (1992)
121. Heyart M, Perrin A, Flaud J-M, Camy-Peyret C *J. Molec. Spectrosc.* **157** (2) 524 (1993)
122. Carney G D, Giorgianni S, Rao K N *J. Molec. Spectrosc.* **80** 158 (1980)
123. Войцеховская О К, Макушкин Ю С, Сулакшина О Н *Изв. вузов. Сер. Физика* (9) 103 (1983)
124. Adler-Golden S M, Langhoff S R, Bauschlicher C W, Jr., Carney G D *J. Chem. Phys.* **83** (1) 255 (1985)
125. Carter S, Mills I M, Murrell J N, Varandas A J C *Mol. Phys.* **45** 1053 (1982)
126. Steinfeld J I, Adler-Golden S M, Gallagher J W *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16** (4) 911 (1987)
127. Patty R R., Russwurm G M, McClenny W A, Morgan D R *Appl. Opt.* **13** (12) 2850 (1974)
128. Shewchun J, Garside B K, Ballik E A et al. *Appl. Opt.* **15** (2) 340 (1976)
129. Young C, Bunner R H L *Appl. Opt.* **13** (11) 1438 (1974)
130. Menzies R T *Appl. Opt.* **15** (11) 2597 (1976)
131. Megie G, Menzies R T *Appl. Phys. Lett.* **35** (11) 835 (1979)
132. Lyszyk M, Depannemaecker J C, Bantegnie J G et al. *Opt. Commun.* **37** (1) 53 (1981)
133. Kostyuk T, Hillman J J, Faris J L *J. Molec. Spectrosc.* **89** (2) 397 (1981)
134. Sokabe N, Hammerich M, Pedersen T et al. *J. Molec. Spectrosc.* **152** (2) 420 (1992)
135. Rothman L S *Appl. Opt.* **20** (5) 791 (1981)
136. Rothman L S, Goldman A, Gillis J R et al. *Appl. Opt.* **22** (11) 1616 (1983)
137. Rothman L S, Gamache R R, Barbe A et al. *Appl. Opt.* **22** (15) 2247 (1983)
138. Husson N, Chedin A, Scott N A et al. *Annales Geophysicae. A* **4** (2) 185 (1984)
139. Rothman L S, Gamache R R, Goldman A A et al. *Appl. Opt.* **26** (19) 4058 (1987)
140. 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) (ISBN 0-12-259890-3)
141. Shi J, Barker J R *J. Phys. Chem.* **94** (22) 8390 (1990)
142. Anderson S M, Hupalo P, Mauersberger K *J. Chem. Phys.* **99** (1) 737 (1993)
143. Schieder R, Winnewisser G *Zs. Naturforsch. A* **38** (2) 154 (1983)
144. Menzies R T, Shumate M S *Appl. Opt.* **15** (9) 2080 (1976)
145. Asai K, Itabe T, Igarashi T *Appl. Phys. Lett.* **35** (1) 60 (1979)
146. Gyger R, Künzi K F, Hartman G K Ozone and water vapour in the middle atmosphere measured with an airborne microwave radiometer. Paper presented at the International Ozone Meeting, Thessaloniki, February 1984
147. Lobsieger E, Künzi K F, Dütsch H U *J. Atmos. and Terr. Phys.* **46** 779 (1984)
148. Lobsieger E *J. Atmos. and Terr. Phys.* **49** 493 (1987)
149. de La Noë J, Brillet J, Turati C et al. *Planet. and Space Sci.* **35** 547 (1987)
150. Gibbins C J, Dawkins A W J, Maddison B M *Planet. and Space Sci.* **36** (6) 607 (1988)
151. Abbas M M, Glenn M J, Kunde V G et al. *J. Geophys. Res.* **92** (D7) 8343 (1987)
152. Abbas M M, Guo J, Carli B et al. *J. Geophys. Res. D* **92** (7) 8354 (1987)
153. Хргиан А Х *Метеорология и гидрология* (5) 114 (1986)
154. Miller A J *Planet. and Space Sci.* **37** (12) 1539 (1989)
155. McCormic M C, Zawodny J M, Veiga R E et al. *Planet. and Space Sci.* **37** (12) 1567 (1989)
156. Goldman A, Murcray F J, Murcray D J, et al. *J. Geophys. Res.* **94** (D6) 8467 (1989)
157. Majorana L N *Technical report PTR-81-6* (Old Dominion Univ. Norfolk, Va., 1981)
158. Hoel J M, Jr., Harvard C N, Bair C H, Williams B S *Opt. Engineering* **21** (3) 548 (1982)
159. Lundqvist S, Margolis J, Reid J *Appl. Opt.* **21** (17) 3109 (1982)
160. Meunier C, Marche P, Barbe A *J. Molec. Spectrosc.* **95** 271 (1982)
161. Monnanteuil N, Colmont J M *JQSRT* **29** (2) 131 (1983)
162. Margolis J S *JQSRT* **29** (6) 539 (1983)
163. Colmont J M, Monnanteuil N *J. Molec. Spectrosc.* **104** (1) 122 (1984)
164. Connor B J, Radford H E *J. Molec. Spectrosc.* **117** (1) 15 (1986)
165. Smith M A H, Rinsland C P, Devi V M et al. *J. Opt. Soc. Amer. B. Opt. Phys.* **5** (3) 585 (1988)
166. Flannery C, Mizugai Y, Steinfeld J I, Spencer M N *J. Chem. Phys.* **92** (8) 5164 (1990)
167. Flannery C, Klaassen J J, Gojer M et al. *JQSRT* **46** (2) 73 (1991)
168. Spencer M N, Chackerian C, Jr. *J. Molec. Spectrosc.* **146** (1) 135 (1991)
169. Plateaux J-J, Bouazza S, Barbe A *J. Molec. Spectrosc.* **146** (2) 314 (1991)
170. Smith M A H, Rinsland C P, Devi V M *J. Molec. Spectrosc.* **147** (1) 142 (1991)
171. Bouazza A, Barbe A, Plateaux J-J et al. *J. Molec. Spectrosc.* **157** (2) 271 (1993)
172. Yamamoto G., Aoki T *JQSRT* **12** (2) 227 (1972)
173. Tejvani G D T, Yeung E S *J. Chem. Phys.* **63** (4) 1513 (1975)
174. Gamache R R, Rothman L S *Appl. Opt.* **24** (11) 1651 (1985)
175. Gamache R R, Davies R W *J. Molec. Spectrosc.* **109** (2) 283 (1985)
176. Hartmann J M, Camy-Peyret C, Flaud J-M et al. *JQSRT* **40** (4) 489 (1988)
177. Barbe A, Bouazza S, Plateaux J-J *Appl. Opt.* **30** (18) 2431 (1991)
178. Anderson P W *Phys. Rev.* **76** 647 (1949)
179. Tsao C, Curnutte B *JQSRT* (2) 41 (1962)
180. Sutherland G B B M, Gerhard S L *Nature* **130** (3276) 241 (1932)
181. Selig H, Claassen H H *Israel J. Chem.* **6** 499 (1968)
182. Fouche D G, Chang R K *Appl. Phys. Lett.* **20** (7) 256 (1972)
183. Schwiesow R L, Abshire N L *J. Appl. Phys.* **44** (8) 3808 (1973)
184. Слепухин А Ю, Костюченко Л С *Онм. и спектроск.* **59** (2) 441 (1985)
185. Булдаков М А, Ипполитов И И, Клишкин В М и др. *Онм. и спектроск.* **66** (5) 1043 (1989)
186. Atabek O, Bourgeois M T, Jacon M *J. Chem. Phys.* **84** (12) 6699 (1986)
187. Johnson B R, Kinsey J L *J. Chem. Phys.* **87** (3) 1525 (1987)
188. Chasman D, Tannor D J, Imre D G *J. Chem. Phys.* **89** (11) 6667 (1988)
189. Rosen D I, Cool T A *J. Chem. Phys.* **59** (11) 6097 (1973)
190. Rosen D I, Cool T A *J. Chem. Phys.* **62** (2) 446 (1975)
191. Hui K-K, Rosen D I, Cool T A *J. Chem. Phys. Lett.* **32** (1) 141 (1975)
192. Menard-Bourcin F, Doynette L, Menard J *J. Chem. Phys.* **92** (7) 4212 (1990)
193. Doynette L, Menard J, Menard-Bourcin F *Chem. Phys. Lett.* **170** (2-3) 197 (1990)
194. Menard-Bourcin F, Menard J, Doynette L *J. Chem. Phys.* **94** (3) 1875 (1991)
195. Bronfin B R, Seery D J Nitrogen-ozone laser. Patent USA 3566305, 23 Dec. 1968; publ. 23 Feb. 1971, USA 786481
196. Proch D, Schröder H *Chem. Phys. Lett.* **61** (3) 426 (1979)
197. Adler-Golden S M, Steinfeld J I *Chem. Phys. Lett.* **76** (3) 479 (1980)
198. McDade I C, McGrath W D *Chem. Phys. Lett.* **72** (3) 432 (1980)
199. McDade I C, McGrath W D *Chem. Phys. Lett.* **73** (3) 413 (1980)
200. Adler-Golden S M, Schweitzer E L, Steinfeld J I *J. Chem. Phys.* **76** 2201 (1982)

201. Schweitzer E L, Steinfeld J I *Chem. Phys.* **108** (3) 343 (1986)
202. Берцев В В, Бурцев А П *Опт. и спектроск.* **46** (1) 199 (1979)
203. Ильин С Д, Селиханович В В, Гершензон Ю М, Розенштейн В В *Хим. физика* **9** (9) 1192 (1990)
204. Гордиенко В М, Джиджоев М С, Панченко В Я и др. *Квант. электроника* **9** 2204 (1982)
205. Панченко В Я, Сизова И М Численное моделирование процесса диссоциации колебательно-возбужденного газа трехатомных молекул. В кн. *Математическое моделирование физических процессов* (Под ред. Бушуева В А, Панченко В Я, Тихомирова О Ю) (М.: МГУ, 1982) с. 72
206. Иванов С В, Панченко В Я, Сухоруков А П *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия* **25** (2) 64 (1984)
207. Иванов С В, Панченко В Я, Сухоруков А П *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **48** (3) 600 (1984)
208. Джиджоев М С, Иванов С В, Панченко В Я, Чугунов А В О насыщении поглощения на колебательно-вращательных переходах малоатомных молекулах (Москва, 1984) (Физический факультет МГУ. Препр. № 21) 5 с
209. Джиджоев М С, Попов В К, Платоненко В Т, Чугунов А В *Квант. электроника* **11** (7) 1357 (1984)
210. Джиджоев М С, Чугунов А В *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия* **26** (5) 49 (1985)
211. Джиджоев М С, Платоненко В Т, Чугунов А В *Квант. электроника* **12** (11) 2200 (1985)
212. Chugunov A V, Djidjoev M S, Ivanov S V, Panchenko V Ya *Opt. Lett.* **10** (12) 615 (1985)
213. Иванов С В, Панченко В Я, Чугунов А В *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **50** (4) 695 (1986)
214. Джиджоев М С, Иванов С В, Панченко В Я, Чугунов А В *Квант. электроника* **13** (4) 740 (1986)
215. Иванов С В, Панченко В Я, Сухоруков А П *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия* **28** (1) 34 (1987)
216. Иванов С В, Панченко В Я *Квант. электроника* **14** (1) 210 (1987)
217. Джиджоев М С, Иванов С В, Чугунов А В *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **51** (2) 254 (1987)
218. Chugunov A V, Ivanov S V, Panchenko V Ya *Spectrochim. Acta. A* **43** (2) 171 (1987)
219. Иванов С В, Панченко В Я *Оптика атмосферы* **2** (1) 55 (1989)
220. Иванов С В, Панченко В Я *Хим. физика* **8** (4) 446 (1989)
221. Иванов С В, Панченко В Я *Оптика атмосферы* **3** (1) 12 (1990)
222. Иванов С В, Панченко В Я Лазерная ИК спектроскопия озона В кн. *Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы лазерной физики. Т. 1. Лазерная атомно-молекулярная технология и диагностика элементарных процессов* (М.: ВИНТИ, 1990) с. 56–151
223. Raffel B, Wolfrum J *Laser Chemistry* **10** (4) 207 (1990)
224. Raffel B, Warnatz J, Wolfrum J *Appl. Phys. B* **37** 189 (1985)
225. Морджович Н Ю, Лунин Б С, Тимофеев В В, Житнев Ю Н *Хим. физика* **7** (3) 382 (1988)
226. Лунин Б С, Тимофеев В В, Житнев Ю Н *Вестн. МГУ. Сер. 4. Химия* **27** (2) 166 (1986)
227. Лунин Б С, Куричева О В, Житнев Ю Н *Ж. физ. химии* **60** (8) 2050 (1986)
228. Морджович Н Ю, Лунин Б С, Тимофеев В В, Житнев Ю Н *Хим. физика* **6** (4) 455 (1987)
229. Житнев Ю Н, Тверитинова Е А, Шишняев В И *Вестн. МГУ. Сер. 4. Химия* **28** (4) 351 (1987)
230. Kaldor A, Braun W, Kurylo M J *J. Chem. Phys.* **61** (7) 2496 (1974)
231. Kaldor A, Braun W, Kurylo M J *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11** (8, pt. 2) 697 (1975)
232. Гершензон Ю М, Чекин С К *Кинетика и катализ.* **18** (6) 1374 (1977)
233. West G A, Weston R E, Flynn G W *Chem. Phys. Lett.* **56** (3) 429 (1978)
234. Chekin S K, Gershenzon Yu M, Konoplyov A V, Rosenshtein V B *Chem. Phys. Lett.* **68** (2–3) 386 (1979)
235. Hänsel K D On the dynamics of multiphoton dissociation of polyatomic molecules. II. Application to O<sub>3</sub> In *Laser-Induced Processes in Molecules* (Berlin, Fed. Rep. Germany: Springer-Verlag, 1979) p. 145
236. Quack M, Sutcliffe E *Chem. Phys. Lett.* **99** (2) 167 (1983)
237. Quack M, Sutcliffe E *Chem. Phys. Lett.* **105** (2) 147 (1984)
238. Quack M, Sutcliffe E *Israel J. Chem.* **24** 204 (1984)
239. Quack M, Sutcliffe E *Chem. Phys. Lett.* **121** (4–5) 315 (1985)
240. Быков А Д, Макушкин Ю С, Улеников О Н *Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара* (Новосибирск: Наука, 1989)
241. Gordienko V M, Biglow Z A, Danilov E O et al. In *Mode-Locked and Solid State Lasers, Amplifiers, and Applications* (Eds. Piché M, Pace P W) *Proc. SPIE* **2041**, 193 (1993) (submitted for publication)
242. Valentini J J, Moore D S, Bomse D S *Chem. Phys. Lett.* **83** (2) 217 (1981)
243. Valentini J J et al. *J Chem. Phys.* **86** (12) 6745 (1987)
244. Warnatz J *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **82** 193 (1978)
245. Green S J. *Chem. Phys.* **92** (8) 4679 (1990)
246. Gelb A J. *Phys. Chem.* **89** (20) 4189 (1985)
247. Александров Э Л, Седунов Ю С *Человек и стратосферный озон* (Л.: Гидрометеониздат, 1979)
248. Grobecker A J The CIAP report of findings: the effect of stratospheric pollution by aircraft In *Proc. Fourth Conf. CIAP* (Feb. 1975) p. 1–23
249. World Plan of Action on the Ozone Layer. UNEP Meeting of Experts. Washington, D.C., March 1–9, 1977
250. *The Stratosphere 1981. Theory and Measurements. World Meteorological Office Global Ozone Research and Monitoring Project.* Rep. No. 11 (Geneva: WMO, 1982)
251. *Atmospheric Ozone 1985. Assessment of Our Understanding of the Processes Controlling Its Present Distribution and Change.* Vol. 1–3. World Meteorological Organization. Global Ozone Research and Monitoring Project. Report No. 16 (Geneva, 1986) 1095 p.
252. Farman J C, Gardiner B G, Shanklin J D *Nature* **315** 207 (1985)
253. Flaud J-M, Camy-Peyret C, Devi V M et al. *J. Molec. Spectrosc.* **124** (1) 209 (1987)
254. Ярославская Е В, Скотников А И, Свердлов Л М Решение обратной и прямых механических ангармонических спектроскопических задач для изотопов C<sub>2</sub>, и C<sub>3</sub> симметрии молекулы озона. Деп. в ВИНТИ, рег. № 948-82 ДЕП (1982)

#### INFRARED AND MICROWAVE SPECTROSCOPY OF OZONE: HISTORICAL ASPECT

S.V. Ivanov, V.Ya. Panchenko

Scientific Research Center for Technological Lasers (NICTL), Russian Academy of Sciences,  
Advanced Laser Technologies Department of NICTL,  
2, Ulitsa Pionerskaya, 142092, Troitsk, Moscow Region, Russia  
Tel. (095) 556-3223; (095) 334-0992

The evolution of infrared and microwave (vibrational–rotational) ozone spectroscopy from the mid-19th century up to the present is reviewed and the development of both linear and nonlinear spectroscopy is considered. Where necessary the allied fields of ozone physics and chemistry (monitoring in the atmosphere, laser stimulation of chemical reactions, investigation of relaxation processes, etc.) are touched on. The current state of vibrational–rotational ozone spectroscopy is evaluated and the prospect of its future development is discussed.

Bibliography — 254 references

Received 13 December 1993, revised 2 February 1994

