



HAL
open science

Spectroscopie d'absorption à très haute sensibilité de différents isotopologues du dioxyde de carbone

Ekaterina Karlovets

► **To cite this version:**

Ekaterina Karlovets. Spectroscopie d'absorption à très haute sensibilité de différents isotopologues du dioxyde de carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Grenoble; Institute of atmospheric optics (Tomsk, Russia), 2014. Français. NNT : 2014GRENY027 . tel-01401023

HAL Id: tel-01401023

<https://theses.hal.science/tel-01401023>

Submitted on 22 Nov 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*INSERER LE LOGO DE
L'UNIVERSITE PARTENAIRE*

UNIVERSITÉ DE
GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

préparée dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université
de Grenoble et l'Institut d'Optique Atmosphérique de
Tomsk

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 -7 août 2006

Présentée par

Ekaterina KARLOVETS

Thèse dirigée par **Alain CAMPARGUE** et codirigée par **Valeri
PEREVALOV**

préparée au sein des **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique**
dans l'**École Doctorale de Physique**

Spectroscopie d'absorption à très haute sensitivité de différents isotopologues du dioxyde de carbone

Thèse soutenue publiquement le **01.09.2014**,
devant le jury composé de:

Mr. Vladimir TYUTEREV

Université de Reims, Professeur de l'Université (Président du jury)

Mr. Andrey VIGASIN

Institut de Physique Atmosphérique, Directeur de Recherche (Rapporteur)

Mr. Jean VANDER AUWERA

Université Libre de Bruxelles, Maître de Recherches (Rapporteur)

Mr. Mikhail TRETYAKOV

Institut de Physique Appliquée, Directeur de Recherche (Examinateur)

Mr. Alain CAMPARGUE

Université de Grenoble, Directeur de Recherche CNRS (Directeur de Thèse)

Mr. Valeri PEREVALOV

Institut d'Optique Atmosphérique, Directeur de Recherche (Co-directeur de
Thèse)



Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de l'Université de Grenoble en collaboration avec Laboratoire de Spectroscopie Théorique de l'Institut d'Optique Atmosphérique de Tomsk.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de thèse Alain Campargue et Valery Perevalov pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés durant trois années.

J'exprime ma reconnaissance à Samir Kassi qui a assuré la base expérimentale de ce travail et l'utilisation des programmes d'analyse de spectres.

Je remercie aussi Serge Béguier pour son aide concernant l'amélioration de l'écriture des programmes afin d'en améliorer la rapidité.

Je veux aussi témoigner de ma reconnaissance à mes collègues du Laboratoire de Spectroscopie Théorique de l'Institut d'Optique Atmosphérique de Tomsk, en particulier à Oleg Lyulin et Sergey Tashkun qui m'ont permis d'utiliser leurs programmes d'analyse.

Un grand merci aux membres du jury Andrey Vigasin, Jean Vander Auwera, Vladimir Tyuterev, Mikhail Tretyakov pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Enfin, je remercie aussi l'Ambassade de France en Russie pour le financement de ma recherche, ainsi que tous les autres membres du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique et du Laboratoire de Spectroscopie Théorique pour leur soutien.

Table des matières

Introduction

I. Bases théoriques

II. Conditions expérimentales

III. Analyses des spectres CW-CRDS de CO₂ enrichi en ¹⁸O dans la région 5851-6990 cm⁻¹

- 1 – Attribution rovibrationnelle du spectre
- 2 – Détermination des constantes spectroscopiques
- 3 – Perturbations entre niveaux
- 4 – Comparaison avec les données publiées
- 5 – Modélisation globale
- 6 – Conclusion

IV. Analyses des spectres CW-CRDS de CO₂ en abondance naturelle dans la région 7909-8370 cm⁻¹

- 1 – Comparaison avec les données publiées
- 2 – Détermination des constantes spectroscopiques
- 3 – Modélisation globale des intensités
- 4 – Conclusion

V. Paramètres effectifs du moment dipolaire de type q^0J , qJ , q^2J et q^3J de CO₂

- 1 – Paramètres effectifs du moment dipolaire
- 2 – Relations isotopiques pour les constantes moléculaires
- 3 – Relations isotopiques pour paramètres effectifs du moment dipolaire
- 4 – Conclusion

Bibliographie

Annexe

Introduction

Le dioxyde de carbone, un des principaux produits des processus de combustion, est le gaz à effet de serre dont l'effet est le plus important après celui de la vapeur d'eau. C'est aussi le gaz dominant des atmosphères de Vénus (96.5%) et Mars (95.32%). C'est la raison pour laquelle son spectre d'absorption doit être connu précisément pour de nombreuses applications.

Cette thèse vise à améliorer les bases de données de CO₂ à partir de nouveaux spectres enregistrés en laboratoire dans le proche infrarouge et d'une modélisation théorique globale. L'utilisation de techniques lasers ultrasensibles a permis d'augmenter la sensibilité des mesures rendant ainsi possible la détection d'un nombre considérable de nouvelles raies d'absorption de CO₂ à partir d'un échantillon enrichi en ¹⁸O enregistré entre 1.71 et 1.43 μm et d'un échantillon de dioxyde de carbone naturel entre 1.26 et 1.19 μm.

La première partie de ce manuscrit est consacrée aux bases théoriques de la spectroscopie moléculaire à haute résolution dans l'infrarouge. Les calculs globaux de spectres du dioxyde de carbone et la méthode pour obtenir les relations isotopiques pour les constantes moléculaires y sont présentés.

Dans la deuxième partie, les conditions d'enregistrement et la technique expérimentale sont décrites.

La troisième partie est consacrée à l'analyse du spectre d'absorption du dioxyde de carbone hautement enrichi en ¹⁸O, enregistré avec une très grande sensibilité par spectroscopie CW-Cavity Ring Down Spectroscopy entre 5851 et 6990 cm⁻¹ (1.71-1.43 μm). Au total, 19526 transitions appartenant à onze isotopologues (¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹²C¹⁷O, ¹⁶O¹³C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁷O, ¹²C¹⁸O₂, ¹⁷O¹²C¹⁸O, ¹²C¹⁷O₂, ¹³C¹⁸O₂ et ¹⁷O¹³C¹⁸O) ont été attribuées sur la base des prévisions du modèle de l'Hamiltonien effectif. Toutes les bandes identifiées correspondent aux séries de transitions ΔP= 8, 9 et 10. Les paramètres spectroscopiques précis de 211 bandes appartenant à neuf isotopologues ont été calculés. Au total, neuf perturbations de résonance de la structure rotationnelle des

états supérieurs ont été identifiées. Un nouvel ensemble de paramètres de l'Hamiltonien effectif a été obtenu par un ajustement global de nos données et de l'ensemble des données de la littérature. En utilisant une approche similaire, les ajustements globaux des intensités mesurées pour les transitions des séries $\Delta P=8$, 9 et 10 ont permis d'obtenir l'ensemble de paramètres effectifs du moment dipolaire.

Dans la quatrième partie, l'analyse du spectre CW-CRDS du dioxyde de carbone en abondance naturelle entre 7909 et 8370 cm^{-1} (1.26-1.19 μm) sera présentée. Au total, 3425 transitions appartenant à 61 bandes de six isotopologues ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$) ont été attribuées. Dans la région spectrale étudiée, toutes les bandes appartiennent à la série $\Delta P=11$. Les paramètres spectroscopiques précis des états supérieurs de 57 bandes ont été obtenus à partir d'un ajustement des positions mesurées. Les ajustements globaux des intensités obtenues ont permis de déterminer les paramètres effectifs du moment dipolaire de la série $\Delta P=11$ des six isotopologues étudiés.

Dans la cinquième partie, j'ai défini les expressions théoriques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire q^0J , qJ , q^2J et q^3J obtenues par transformation de contact pour différentes isotopologues du dioxyde de carbone. En utilisant ces expressions et les relations isotopiques obtenues pour les constantes moléculaires, des calculs numériques ont permis de dériver les paramètres effectifs du moment dipolaire pour différents isotopologues.

Les résultats obtenus ont eu un grand impact sur la modélisation globale des spectres du dioxyde de carbone. Ils ont permis d'affiner et d'étendre les mesures existantes et d'améliorer considérablement les paramètres de l'Hamiltonien et du moment dipolaire effectif. Les résultats obtenus ont d'ores et déjà été intégrés dans les bases de données spectroscopiques de CO_2 les plus couramment utilisées (HITRAN, GEISA, CDS).

Tous les articles publiés sur le sujet de la thèse sont présentés à l'annexe.

I. Bases théoriques

Ce chapitre est consacré aux bases théoriques de la spectroscopie moléculaire à haute résolution dans l'infrarouge. Les deux premières sections concernent la description de la molécule du dioxyde de carbone et de l'Hamiltonien de vibration – rotation. Dans la troisième section la méthode des transformations de contact utilisée pour la construction des Hamiltoniens effectifs est décrite. La description du Hamiltonien effectif est donnée dans la quatrième section. Dans la cinquième section, nous présentons les formules générales pour le coefficient d'absorption et l'opérateur moment dipolaire effectif. La sixième section décrit les méthodes de calculs globaux des spectres d'absorption du dioxyde de carbone. Dans la septième section la méthode pour obtenir les relations isotopiques pour les constantes moléculaires est présentée.

II. Conditions expérimentales

Les spectres de CO₂ enrichi en ¹⁸O et de CO₂ naturel présentés ci-dessous ont été enregistrés respectivement par Samir Kassi.

Les spectres d'absorption de CO₂ enrichi en ¹⁸O ont été enregistrés à température ambiante avec une très grande sensibilité par spectroscopie CW-CRDS entre 5851 et 6990 cm⁻¹ (1.71-1.43 μm). La sensibilité typique des enregistrements varie entre 4×10⁻¹¹ and 1×10⁻¹⁰ cm⁻¹ comme illustré dans la Figure 2.1 où une portion du spectre vers 6475 cm⁻¹ est présentée.

Lors de ce travail, l'utilisation de 55 DFB (Distributed Feed-Back) diode lasers a été nécessaire pour couvrir la région spectrale entre 5851 et 6990 cm⁻¹. Le domaine spectral typique pour ces diodes DFB est de l'ordre de 7 nm (~ 30 cm⁻¹). L'accordabilité de chaque diode laser DFB s'effectue par variation de leur température (entre -10 et 60°C). La cellule CRDS d'une longueur de 1m40 est équipée de miroirs de très haute réflectivité menant à des temps de ring down entre 80 et 710 μs suivant la longueur d'onde. Typiquement, 15 événements ring down espacés par 1.8×10⁻³ cm⁻¹ sont moyennés pour chaque point du spectre. Pour

chaque diode laser DFB, 90 min sont nécessaires pour balayer le domaine spectral en faisant varier la température. La pression et la température sont enregistrées en continu pendant l'acquisition du spectre. Ainsi, deux séries de spectres ont été enregistrés à différentes pressions de CO₂ (0.2 et 5.0 Torr). La température moyenne pour ces spectres est de (295.9±0.5) K.

L'échantillon de CO₂ provenant de Sigma-Aldrich a une pureté chimique annoncée meilleure que 99.9 %. Les abondances atomiques en oxygène annoncée provenant d'une mesure par spectroscopie de masse sont égales à 47.3% en ¹⁶O, 2.0% pour ¹⁷O et 50.7% pour ¹⁸O. En supposant une distribution statistique des atomes d'oxygène pour les différents isotopologues de CO₂, les trois principales espèces présentes dans l'échantillon utilisé sont ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁸O¹²C¹⁸O et ¹²C¹⁶O₂ pour lesquels on obtient l'abondance relative suivante : 47.48, 25.45 et 22.15%, respectivement. L'abondance relative des 11 isotopologues étudiés dans ce travail est présentée dans la Tableau 2.2. La validité des abondances obtenues par une distribution statistique à partir des abondances atomiques a été testée en comparant nos mesures à celles de la littérature pour 2925 raies de ¹²C¹⁶O₂ et 662 raies de ¹³C¹⁶O₂. En utilisant les intensités de la base de données HITRAN, nous avons obtenus une abondance de 23.7% pour ¹²C¹⁶O₂ (à comparer avec 22.15% obtenu par le calcul statistique). Pour ¹³C¹⁶O₂ l'abondance relative trouvée est en excellent accord (écart inférieur à 1%) avec la valeur trouvée prédite (0.22%).

Durant chaque scan en fréquence de la diode laser DFB, la longueur d'onde émise par la source laser a été mesurée par un lambdamètre (Model 621-A NIR de Bristol Instruments), avec une précision absolue de $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ dans la région étudiée. La calibration de l'échelle des nombres d'ondes a été raffinée à l'aide de raies étalons de CO₂ et H₂O (présent comme impureté) dont les positions sont connues avec précision et proviennent de la base de données HITRAN. L'incertitude de notre calibration de l'échelle des nombres d'ondes a été estimée inférieure à $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

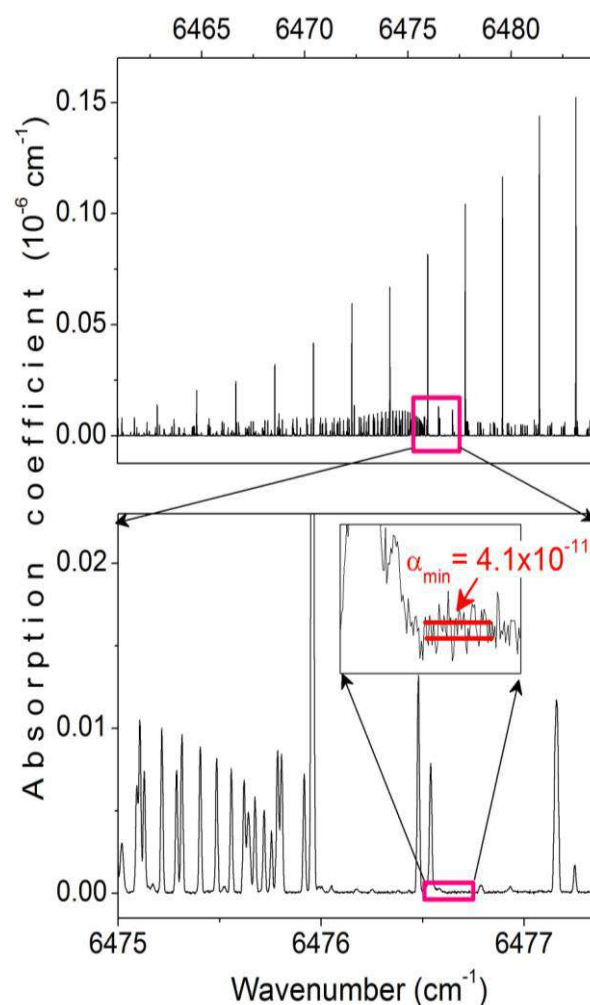


Fig. 2.1. Spectre CRDS du dioxyde de carbone enrichi en ^{18}O ($P=0.20$ Torr). La partie basse de la figure correspond à un agrandissement de la partie haute par un facteur 10^3 sur l'échelle verticale. Elle illustre la grande sensibilité des enregistrements (le bruit étant de l'ordre de $4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$). La branche Q de la bande 11122-00001 pour $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ vers 6475.80 cm^{-1} est observée en superposition du début de la branche P de la bande 30011-00001 de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ centrée vers 6503.08 cm^{-1} .

Tableau 2.2. Abondances des 11 isotopologues de CO_2 observés à partir de l'échantillon étudié.

Isotopologue	Abondance (en %)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	22.15
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	1.87
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	47.48
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0.22
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	0.02
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.48
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.04
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2.01
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.02
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	25.45
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	0.26

Un spectromètre CRDS utilisant une source lumineuse diode laser à cavité externe (ECDL : External Cavity Diode Laser) a été développé par Samir Kassi pour accéder à la région entre 1.26 et 1.19 μm . Dans ce travail, nous présentons la première application de ce nouveau dispositif pour l'étude du spectre à très haute sensibilité du dioxyde de carbone entre 7909 et 8370 cm^{-1} . Ce spectromètre CRDS utilisant une source ECDL (Toptica DL pro, 1200 nm) est très similaire au spectromètre CRDS utilisant comme source lumineuse des diodes laser DFB entre 5851 et 6990 cm^{-1} . Un aperçu de la procédure expérimentale et des spécificités liées à l'utilisation de la source ECDL sont présentés ici.

La cellule CRDS de longueur 1m 40 est adaptée à des miroirs de haute réflectivité menant à un temps « ring down » d'environ 200 μs pour l'intervalle spectral considéré. La cellule CRDS a été remplie avec un échantillon de dioxyde de carbone de 99.8 % de pureté, provenant de Sigma Aldrich. La pression et la température ont été enregistrées en continu durant l'acquisition du spectre. La largeur spectrale typique obtenue sans saut de mode pour notre ECDL est d'environ 0.8 cm^{-1} . La fréquence centrale du laser est accordée en modifiant à la fois l'angle du réseau et le courant du laser. Plusieurs spectres consécutifs se chevauchant ont été enregistrés pour couvrir la région spectrale à étudier. Environ 10 événements « ring down » ont été moyennés pour chaque élément spectral, par pas de $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Le niveau de bruit pour le coefficient d'absorption, α_{min} , évalué comme la valeur *rms* de la fluctuation du niveau de base varie entre 10^{-10} – 10^{-11} cm^{-1} , suivant la région spectrale. La haute sensibilité et le grand rapport signal sur bruit sont illustrés sur la Figure 2.3 où l'on observe la bande 10032-00001 de $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ en abondance naturelle. Un important avantage de la source ECDL comparée aux diodes lasers DFB est sa largeur de raie plus petite (typiquement 100 kHz comparé à 2 MHz) permettant une meilleure injection du faisceau dans la cavité CRDS.

Le nombre d'onde de la lumière émise par la diode laser a été mesuré par un lambdamètre commercial de type Fizeau (HighFinesse WSU7-IR, 5 MHz de résolution, 20 MHz de précision sur 10 heures) qui permet une détermination de la

fréquence avec un taux de rafraîchissement typique de 100 Hz. Dans l'optique d'améliorer la calibration absolue de l'échelle des nombres d'ondes, un spectre à 0.1 Torr a été enregistré pour mesurer les raies les plus intenses et utiliser leurs positions précises dans la base de données HITRAN pour affiner l'échelle absolue des fréquences.

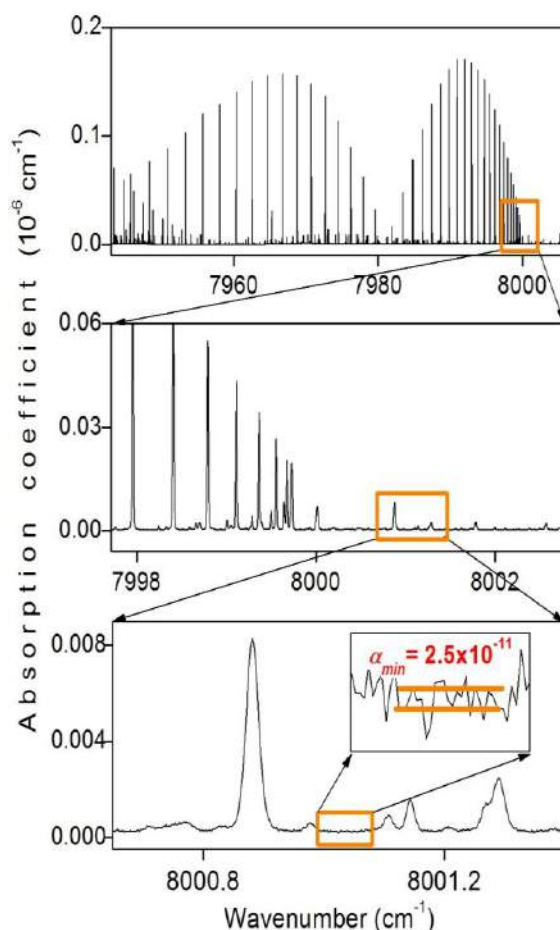


Fig. 2.3. Exemple de spectre CW-CRDS du dioxyde de carbone ($P = 10$ Torr) en abondance naturelle dans la région de la bande 10032-00001 de $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ autour de 7981.18 cm^{-1} . Trois agrandissements successifs illustrent la haute sensibilité ainsi que la grande dynamique des enregistrements (le bruit équivalent pour l'absorption (NEA) est de l'ordre de $2.5 \times 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$).

Trois séries de spectres ont été enregistrées pour des pressions de 0.1, 5 et 10 Torr à des températures variant de 294.7 à 296.5 K suivant les spectres et pour un intervalle spectral allant de 7909 à 8370 cm^{-1} (1.26 - $1.19\text{ }\mu\text{m}$). Cependant au dessus de 8330 cm^{-1} , des intervalles spectraux n'ont pas pu être atteints, menant ainsi à des « trous » dans le spectre.

Les positions et intensités de raies ont été déterminées à partir d'un

programme interactif multi-raies basé sur une minimisation des moindres carrés et l'utilisation d'un profil de Voigt (Fig. 2.4). Les fonctions d'appareil (largeur de raie laser) des diodes DFB et ECDL (Half Width at Half Maximum (HWHM) ~ 1 MHz et ~ 100 kHz, respectivement) étant beaucoup plus fines que la largeur Doppler (HWHM ~ 220 MHz), celles-ci ont pu être négligées menant ainsi à une largeur de raie prenant en compte uniquement la largeur Doppler et collisionnelle. Dans la plupart des cas, la largeur Doppler (profil Gaussien) a été fixée à la valeur théorique pour l'isotopologue $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. L'ajustement multi-raies fournit les coefficients d'absorption intégrés (proportionnels aux intensités de raies), les positions, les largeurs collisionnelles (profil Lorentzien) ainsi que la ligne de base (approximée par une fonction linéaire du nombre d'onde).

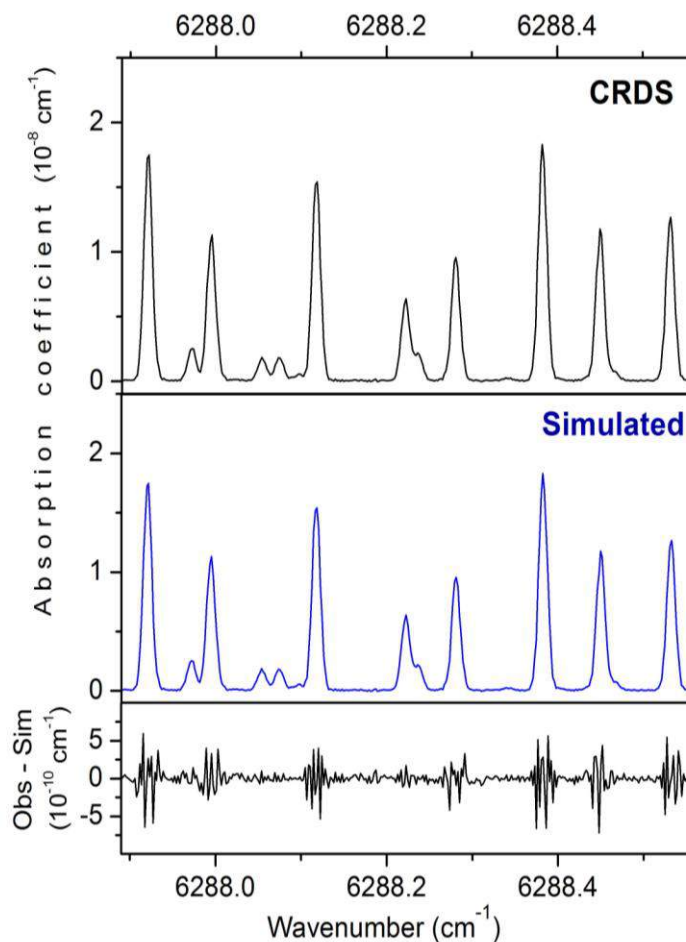


Fig. 2.4. Comparaison du spectre expérimental CRDS de CO_2 enrichi en ^{18}O enregistré à 0.20 Torr avec le spectre simulé correspondant en utilisant un profil de Voigt.

L'intensité S_{ν_0} (en $\text{cm}/\text{molécule}$) d'une raie rovibrationnelle centrée en ν_0 est

obtenue à partir du coefficient d'absorption intégré A_{ν_0} (cm^{-2}) suivant l'équation:

$$A_{\nu_0}(T) = \int_{\text{line}} a_{\nu} d\nu = S_{\nu_0}(T)N \quad (2.5)$$

Où ν le nombre d'onde en cm^{-1} ,

- α_{ν} est le coefficient d'absorption en cm^{-1} obtenu à partir du temps de décroissance de la cavité τ (en s): $a_{\nu} = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$ où c est la vitesse de la lumière et τ_0 le temps de décroissance de la cavité sans gaz.
- N est la concentration moléculaire en molécule/ cm^3 obtenue à partir de la pression mesurée (P) et de la température (T): $P = NkT$ ($k=1.38065 \times 10^{-16}$ erg/K est la constante de Boltzmann).

Les listes de raies complètes ont été obtenues:

- En moyennant les mesures effectuées à 0.20 et 5.0 Torr entre 5851 et 6990 cm^{-1} (les spectres de CO_2 enrichi en ^{18}O).
- Entre 7910.11 et 8339.15 cm^{-1} correspondant au spectre à 5.0 Torr et entre 7909.66 et 8370.38 cm^{-1} correspondant au spectre à 10 Torr, les paramètres des raies communes au spectre à 5.0 Torr et au spectre à 10 Torr ont été moyennés (les spectres de CO_2 naturel).

III. Analyses des spectres CW-CRDS de CO₂ enrichi en ¹⁸O dans la région 5851-6990 cm⁻¹

Ce chapitre est consacré à l'analyse du spectre d'absorption du dioxyde de carbone hautement enrichi en ¹⁸O, enregistré avec une très grande sensibilité par spectroscopie CW-Cavity Ring Down Spectroscopy entre 5851 et 6990 cm⁻¹ (1.71-1.43 μm). Tous les spectres CRDS ont été enregistrés par S.Kassi et collaborateurs au Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de l'Université de Grenoble. Les conditions d'enregistrement expérimentale sont décrites dans la deuxième partie de ce mémoire.

Ce travail constitue la première étude CRDS du dioxyde de carbone enrichi en ¹⁸O dans la région 5851-6990 cm⁻¹. Auparavant, seuls des échantillons enrichis en ¹³C [1-3] ou en abondance naturelle [4-9] avaient été étudiés par CRDS dans la région 1.71-1.26 μm.

Les principaux objectifs de ce travail ont été: (i) procéder à une identification complète de la liste de raies du dioxyde de carbone enrichi en ¹⁸O entre 5851 et 6990 cm⁻¹, (ii) effectuer les ajustements globaux des opérateurs effectifs des positions et des intensités obtenues pour les transitions des séries ΔP= 8, 9 et 10.

1 – Attribution rovibrationnelle du spectre

Au total, 19526 transitions appartenant à onze isotopologues (¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹²C¹⁷O, ¹⁶O¹³C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁷O, ¹²C¹⁸O₂, ¹⁷O¹²C¹⁸O, ¹²C¹⁷O₂, ¹³C¹⁸O₂ et ¹⁷O¹³C¹⁸O) ont été attribuées sur la base des prévisions du modèle de l'Hamiltonien effectif.

Le modèle de l'Hamiltonien effectif est un modèle de polyade. Chaque polyade est caractérisé par un nombre quantique $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ résultant des relations approximatives entre les fréquences harmoniques, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ et $\omega_3 \approx 3\omega_2$ (V_1 , V_2 et V_3 sont les nombres quantiques vibrationnels). Les états de base de vibration d'une polyade donnée sont couplés par des interactions de résonance

anharmoniques et Coriolis.

Toutes les bandes identifiées dans ce travail correspondent aux séries de transitions $\Delta P= 8, 9$ et 10 . Les intensités des transitions les plus faibles sont de l'ordre de $10^{-28} - 10^{-30}$ cm/molécule.

Les paramètres des Hamiltoniens effectifs utilisés pour les prédictions ont été pris dans les références: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [4], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [10], $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [11], $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [12], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [1], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [13], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [1,13], $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [14].

Le nombre de transitions et les bandes identifiées dans la région $5850-7000$ cm^{-1} pour les 11 isotopologues sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Nombre de transitions et de bandes identifiées dans la région $5851-6990$ cm^{-1} pour 11 isotopologues du dioxyde de carbone.

Isotope	Nombre de transitions	Nombre de bandes
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	2925	64
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	662	17
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	6452	71
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	1759	24
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	1375	15
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	335	5
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	2870	59
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	1786	24
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	551	7
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	538	11
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	273	4

Au total, 21823 transitions ont été attribuées dans la région $5850-7000$ cm^{-1} , dont 1350 transitions appartenant à des impuretés, CH_4 , CO , H_2O et leurs isotopologues, ainsi que l'acide cyanhydrique HCN . Elles ont été attribuées à l'aide de la base de données HITRAN [15]. Le nombre de transitions pour chaque impureté avec leur abondance approximatives est présenté dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2. Les impuretés identifiées dans les spectres de CO₂ enrichi en ¹⁸O dans la région 5851-6990 cm⁻¹

Impuretés	Nombre de transitions	Abondance (×10 ⁻⁴)
Le monoxyde de carbone CO		
¹² C ¹⁶ O	23	1.5
¹² C ¹⁷ O	15	0.07
¹² C ¹⁸ O	32	3.3
La molécule d'eau H ₂ O		
H ₂ ¹⁶ O	789	2-10
H ₂ ¹⁸ O	200	0.1-0.5
H ₂ ¹⁷ O	29	~10 ⁻²
HD ¹⁶ O	217	~1
Méthane CH ₄		
¹² CH ₄	26	1.6
¹² CH ₃ D	22	0.9

La comparaison des spectres mesurés et prédits dans la région 5850-7000 cm⁻¹ est présentée dans les Figures 3.3 et 3.4.

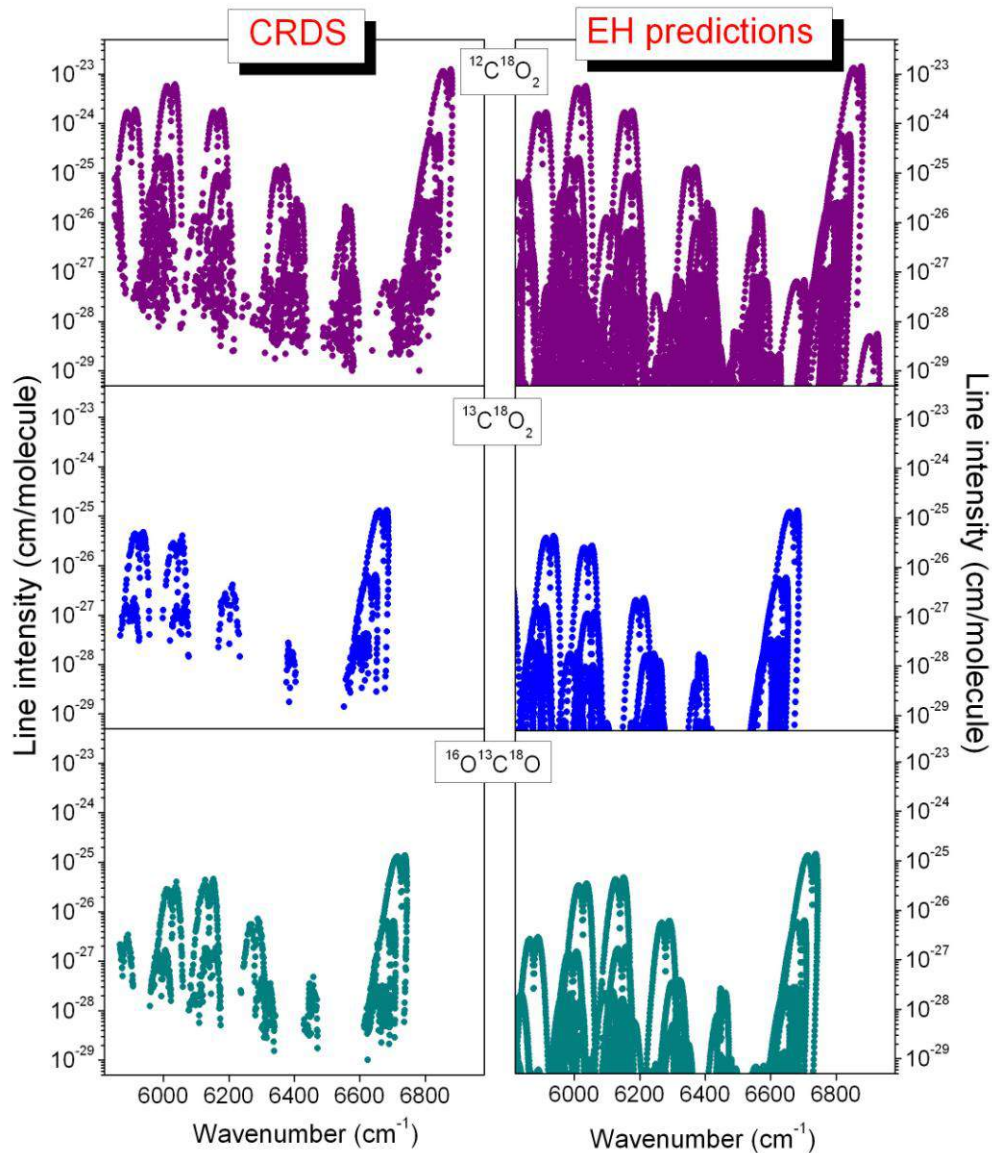


Fig. 3.3. Comparaison des spectres mesurés et prédits dans la région 5850-7000 cm^{-1} pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Panneau de gauche: spectres expérimentaux. Panneau de droite: spectres prédits par la méthode des opérateurs effectifs. Les intensités des raies correspondent aux concentrations relatives suivantes: 25,45%, 0,26% et 0,48% pour $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectivement.

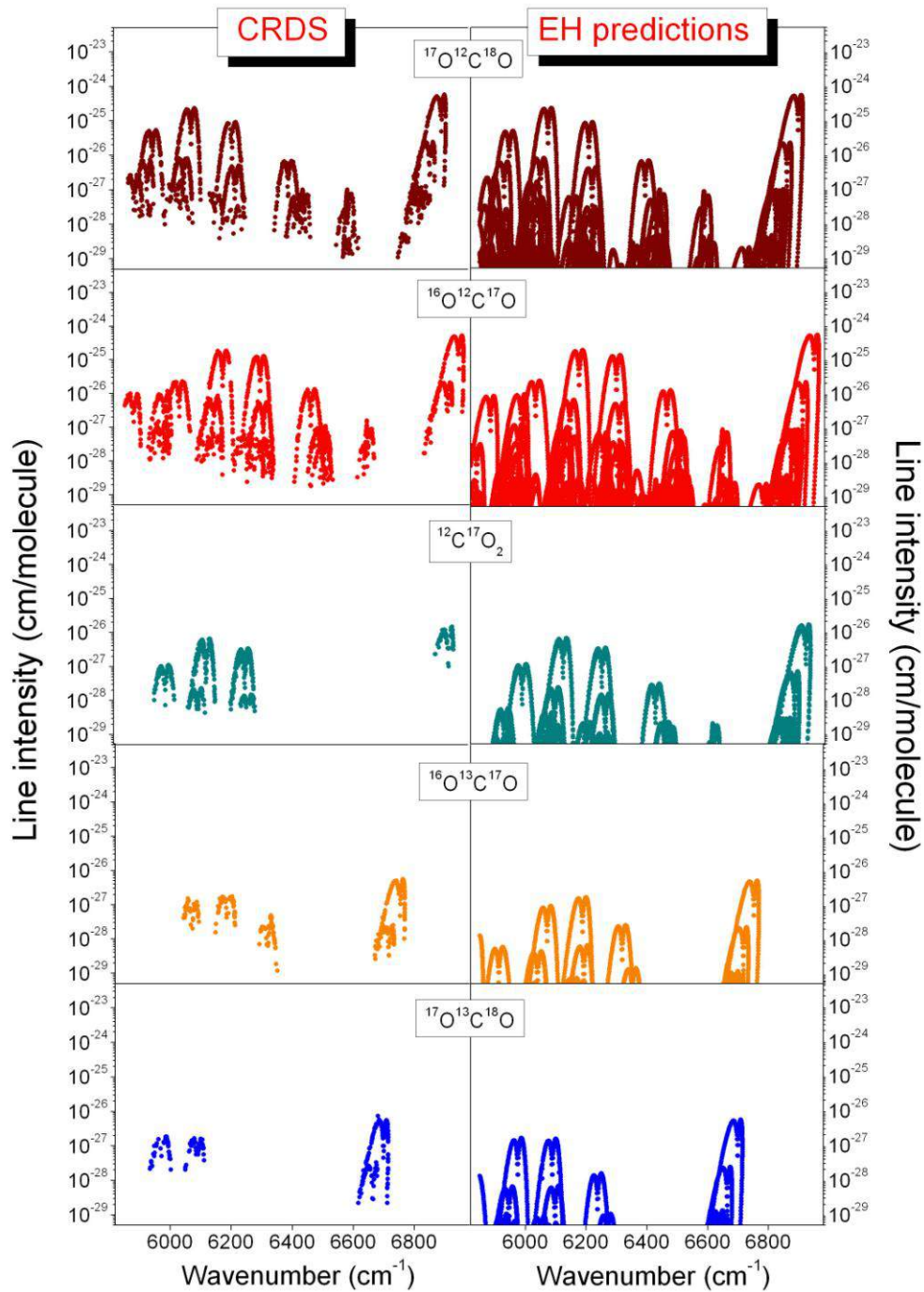


Fig. 3.4. Comparaison des spectres mesurés et prédits dans la région 5850-7000 cm^{-1} pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Panneau de gauche: spectres expérimentaux. Panneau de droite: spectres prédits par la méthode des opérateurs effectifs. Les intensités des raies correspondent aux concentrations relatives suivantes: 0,04%, 1,87%, 2,01%, 0,02% et 0,02% pour $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectivement.

2 – Détermination des constantes spectroscopiques

En l'absence de perturbations, la position des niveaux d'énergies peut être modélisée par:

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (3.5)$$

Les paramètres G_v , B_v , D_v et H_v des niveaux inférieurs et supérieurs d'une bande peuvent être déterminés par un ajustement sur les positions de raies expérimentales de cette bande.

Les paramètres spectroscopiques précis de 211 bandes appartenant à neuf isotopologues ont été ajustés. Les constantes rotationnelles de l'état inférieur ont été fixées à leurs valeurs de la littérature: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [16], $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ et $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [17], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [16,18], $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [19,20], $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [21]. Pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, en absence de certaines des constantes de l'état inférieur de la littérature, ces constantes ont été obtenues par ajustement global des états supérieurs et inférieurs.

La liste des constantes obtenues résultant de la procédure «band-by-band» est donnée dans les Tableaux 1-9 en Annexe 1 (la version russe).

Les *rms* typiques des écarts de l'ordre de $0.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en accord avec notre incertitude expérimentale ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

3 – Perturbations entre niveaux

Au total, neuf perturbations de résonance de la structure rotationnelle des états supérieurs ont été observées et identifiées dans la région $5851\text{-}6990 \text{ cm}^{-1}$ pour les isotopologues $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Le Tableau 3.6 présente les bandes, qui ont été affectés par les interactions de résonance pour les isotopologues.

Tableau 3.6. Perturbations de résonances, qui ont été observées et identifiées pour les isotopologues $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ dans la région $5851\text{-}6990\text{ cm}^{-1}$.

Isotope	Bande	Centre (cm^{-1})	l'État	Le mécanisme de l'interaction	J
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	31114e-01101e	5935.33	50003e	Résonance de Coriolis ($P= 10$)	33
	31114e-00001e	6597.70	50003e		33
	31112e-01101e	6265.2	51105e	Résonance anharmonique ($P= 10 \leftrightarrow P= 11$)	35
	31112f-01101f	6265.2	51105f		38
	32211e-02201e	6485.21	21122e	Résonance de Coriolis ($P= 11$)	16
	32211f-02201f	6485.21	21122f		18
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	22213e-00001e	5949.032	33302e	Résonance de Coriolis ($P= 9$)	35
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	31113e-01101e	5899.833	42202e	Résonance de Coriolis ($P= 10$)	lisse
	31113f-01101f	5899.832	42202f		lisse
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	30012e-00001e	6140.123	33301e	Résonance de Coriolis + l -type ($P= 9$)	58
	31113e-01101e	5995.985	51106e	Résonance anharmonique ($P= 10 \leftrightarrow P= 11$)	33
	31113f-01101f	5995.985	51106f		30
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	11121e-00001e	6646.9386	31114e	Résonance anharmonique ($P= 9 \leftrightarrow P= 10$)	39
	11121f-00001e	6646.9396	31114f		36
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	30013e-00001e	6073.7612	50006e	Résonance anharmonique ($P= 9 \leftrightarrow P= 10$)	33

4 – Comparaison avec les données publiées

Dans cette section, nous comparons nos résultats avec les données de la littérature. Au total, 19526 transitions appartenant à 301 bandes de neuf isotopologues ont été identifiées dans la région $5851\text{-}6990\text{ cm}^{-1}$. Le Tableau 3.7 montre la comparaison pour le nombre de bandes et de transitions.

Nous ne présentons pas la comparaison de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, puisque toutes les bandes identifiées dans ce travail ont été observées dans de spectres CW-CRDS naturel [4-6]. Sur la base des prédictions du modèle de l'Hamiltonien effectif ont été identifiés 2965 et 662 transitions correspondant à 64 et 177 bandes de isotopologues $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ dans la région $5851\text{-}6990\text{ cm}^{-1}$.

Tableau 3.7. Comparaison de bandes et de transitions pour les isotopologues $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ obtenus dans la littérature et dans ce travail dans la région 5851-6990 cm^{-1} .

Isotope	Littérature/Ce travail	Technique / enrichissement	Nombre de transitions	Nombre de bandes
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628)	Mandin [25]	FTS/ Vénus	601	8
	Toth et al. [26]	FTS/ ^{18}O	179	3
	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O et ^{18}O	268	4
	Wang et al. [28]	FTS/ ^{18}O	1259	12
	Perevalov et al. [6]	CW-CRDS/naturel	1922	25
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	6467	71
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (828)	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O et ^{18}O	71	2
	Toth et al. [26]	FTS/ ^{18}O	203	5
	Wang et al. [28]	FTS/ ^{18}O	799	11
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	2870	59
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (838)	Perevalov et al. [3]	CW-CRDS / ^{13}C	170	4
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	538	11
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638)	Mandin [25]	FTS/ Vénus	28	1
	Perevalov et al. [3,5]	CW-CRDS/ ^{13}C	1162	38
	Ding et al. [10]	FTS/ ^{13}C et ^{18}O	316	4
	Ding et al. [29]	CW-CRDS/ ^{13}C	1208	13
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	1375	15
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627)	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O et ^{18}O	731	8
	Perevalov et al. [6]	CW-CRDS/ naturel	767	11
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	1759	24
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (728)	Vaernewijck et al. [30,31]	OPO-Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	261	4
	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O et ^{18}O	314	4
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	1786	24
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637)	Perevalov et al. [5]	CW-CRDS/ naturel et ^{13}C	115	2
	Perevalov et al. [3]	CW-CRDS/ ^{13}C	404	11
	Ding et al. [10]	CW-CRDS/ ^{13}C	266	3
	Perevalov et al. [1]	CW-CRDS/naturel et ^{13}C	249	3
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	335	5
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (738)	Perevalov et al. [3]	CW-CRDS/ ^{13}C	130	3
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	273	4
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (727)	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O et ^{18}O	621	7
	Vaernewijck et al. [30,31]	OPO-Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	398	4
	Ce travail	CW-CRDS/^{18}O	551	7

5 – Modélisation globale

Dans cette section, nous présentons l'ajustement global des paramètres du Hamiltonien effectif et des paramètres effectifs du moment dipolaire de la série $\Delta P= 8, 9$ et 10 pour les isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Les paramètres de l'Hamiltonien effectif ont été obtenus par un ajustement global de nos positions et de l'ensemble des positions de la littérature sur le modèle du Hamiltonien effectif. L'ajustement global a été réalisé à l'aide le program GIP [32].

Un nouvel ensemble de paramètres a été obtenu pour sept isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Les résultats des ajustements globaux avec les fichiers d'entrée pour sept isotopologues sont présentés dans les références [22-24]. L'ensemble des paramètres du Hamiltonien effectif reproduisent les positions expérimentales avec une précision de l'ordre de 0.001 cm^{-1} .

Les positions expérimentales de $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ identifiés dans ce travail ont été inclus dans le fichier d'entrée de l'ajustement global des paramètres du Hamiltonien effectif dans la référence [33].

En utilisant une approche similaire, les ajustements globaux des intensités obtenues pour les transitions des séries $\Delta P= 8, 9$ et 10 ont permis d'obtenir l'ensemble de paramètres effectifs du moment dipolaire. Lors de la modélisation des intensités des raies, les fonctions propres des nouveaux Hamiltoniens effectifs ont été utilisées. Pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ ces fonctions propres ont été prises dans le référence [33]. Les données expérimentales et les résultats de l'ajustements des intensités des raies de isotopologues $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ sont présentés dans les Tableaux 3.8-3.13. Tous les symboles de ces Tableaux 3.8-3.13 sont définis dans les références [22-24].

Isotopologue $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$:

Tableau 3.8. Les résultats de ajustements globaux des intensités obtenues pour les transitions des séries $\Delta P=8, 9$ et 10 de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

ΔP	Référence	Précision (%)	N_{fit}^a	N_{exc}^b	χ	RMS(%)
8	Ce travail	3.0 - 20.0	467	88	1.18	11.1
9	Ce travail	3.0 - 20.0	5415	195	1.14	15.2
	Toth et al. [26]	2.5 - 10.7	163	12		3.2
10	Ce travail	7.0 - 20.0	201	52	1.20	14.8
	Song et al. [34]	2.0 - 6.0	76	20		7.0

Remarques

^a N_{band} – nombre de bandes inclus dans l'ajustement

^b N_{fit} – nombre de raies inclus dans l'ajustement

Tableau 3.9. Paramètres du moment dipolaire effectif de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

Paramètre	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	ΔI_2	Valeur	Ordre
$\Delta P=8$						
M	1	0	2	0	-0.20058(28)	10^{-3}
κ_2	1	0	2	0	-0.106(28)	10^{-1}
M	0	2	2	0	0.871(13)	10^{-5}
$\Delta P=9$						
M	3	0	1	0	-0.26221(19)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	-0.162(15)	10^{-1}
κ_2	3	0	1	0	-0.823(77)	10^{-2}
b_J	3	0	1	0	0.227(16)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.24098(71)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.1173(20)	10^{-5}
M	0	6	1	0	0.341(31)	10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30508(22)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	-0.180(27)	
κ_2	0	0	3	0	0.202(10)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.22292(32)	10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.3925(86)	10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.1018(11)	10^{-5}
b_J	0	3	2	1	0.1266(60)	10^{-1}
M	2	-1	2	1	0.175(20)	10^{-5}
b_J	2	-1	2	1	0.326(70)	10^{-1}
M	0	4	1	1	-0.782(65)	10^{-6}
b_J	0	4	1	1	0.68(26)	10^{-2}
$\Delta P=10$						
M	2	0	2	0	-0.19407(76)	10^{-4}
M	1	2	2	0	0.2057(78)	10^{-5}
M	5	0	0	0	-0.15399(65)	10^{-5}
M	4	2	0	0	0.1317(87)	10^{-6}

Isotopologues $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$:

Tableau 3.10. Résultats des ajustements globaux des intensités obtenues pour les transitions des séries $\Delta P=9$ de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Isotope	Référence	Précision (%)	N_{fit}^a	N_{exc}^b	χ	RMS (%)
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	Ce travail	10	2739	118	1.21	12.2
	Toth et al. [26]	2.5 - 25.0	198	0		4.9
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	Ce travail	10	536	36	1.08	10.7
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Ce travail	10	1262	116	1.03	10.9

Remarques

^a N_{band} – nombre de bandes inclus dans l'ajustement

^b N_{fit} – nombre de lignes inclus dans l'ajustement

Tableau 3.11. Paramètres du moment dipolaire effectif de $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ pour les transitions des séries $\Delta P=9$.

Paramètre	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	ΔI_2	Valeur			Ordre
					$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	
$\Delta P=9$					$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	
M	3	0	1	0	-0.26637(45)	-0.2564(11)	-0.25139(59)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	0.91(34)			10^{-2}
κ_2	3	0	1	0	0.99(18)			10^{-3}
b_J	3	0	1	0	0.371(50)		0.297(80)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2323(26)	0.2433(78)	0.2376(35)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.01051(67)		-0.676(96)	10^{-6}
b_J	1	4	1	0	0.21(11)			10^{-3}
M	0	6	1	0	0.559(69)			10^{-7}
M	0	0	3	0	0.29413(69)	0.3086(18)	0.3130(13)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	-0.167(41)	-0.146(17)	-0.229(12)	
κ_2	0	0	3	0	0.370(15)	0.168(33)	0.233(35)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.23433(64)	0.2462(27)	0.2075(14)	10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.350(11)		0.306(50)	10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.0992(16)		-0.1018(49)	10^{-5}
b_J	0	3	2	1	0.1199 (76)		0.226(36)	10^{-1}
M	2	-1	2	1	0.235(10)			10^{-5}
M	0	4	1	1	-0.74(23)			10^{-6}

Isotopologues $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$:

Tableau 3.12. Résultats des ajustements globaux des intensités obtenues pour les transitions des séries $\Delta P=8$ et 9 de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

Isotope	ΔP	N_{fit}^a	N_{exc}^b	N_{adj}^c	χ	RMS (%)
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	8	2	201	2	1.18	11.8
	9	18	1396	10	0.95	9.5
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	8	1	53	1	0.74	7.3
	9	18	1446	10	0.82	8.2
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	9	5	268	4	0.80	7.9
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	9	4	230	4	0.99	9.9
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	9	3	164	4	1.22	12.1

Remarques

^a N_{band} – nombre de bandes inclus dans l'ajustement

^b N_{fit} – nombre de lignes inclus dans l'ajustement

^c N_{adj} – nombre de paramètres ajustés.

Tableau 3.13. Paramètres du moment dipolaire effectif de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ pour les transitions des séries $\Delta P=8$ et 9.

Paramètre	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Valeur					Ordre
					$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	
$\Delta P=8$										
M	1	0	2	0	-0.10435(38)	-				10^{-3}
M	0	2	2	0	0.434(19)	0.10789(54)				10^{-5}
$\Delta P=9$										
M	3	0	1	0	-0.25995(35)	-	-	-0.2546(16)	-0.2539(19)	10^{-3}
b_j	3	0	1	0	0.307(42)	0.26652(41)	0.23389(10)			10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2351(19)	0.2463(22)	0.55(19)	1.19(26)	0.505(24)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.1177(57)	-0.0931(67)				10^{-5}
M	0	6	1	0	0.379(92)	0.721(93)				10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30688(73)	0.30398(10)	0.29755(92)	0.3105(12)	0.3002(25)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0		-0.146(17)				
κ_2	0	0	3	0		0.107(31)				10^{-1}
M	1	1	2	1	0.21301(81)	0.22355(76)				10^{-4}
b_j	1	1	2	1	0.317(23)	0.269(13)				10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.983(30)	-1.090(26)				10^{-6}
b_j	0	3	2	1	0.875 (18)					10^{-2}

6 – Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les principaux résultats obtenus dans l'analyse du spectre du dioxyde de carbone enrichi en ^{18}O dans la région 5850-7000 cm^{-1} .

Au total, 19526 transitions appartenant à onze isotopologues ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) ont été attribuées. Toutes les bandes identifiées correspondent aux séries de transitions $\Delta P= 8, 9$ et 10 . Plus de 140 bandes ont été détectées et attribuées pour la première fois. Les intensités des transitions les plus faibles sont de l'ordre de $10^{-28} - 10^{-30}$ $\text{cm}/\text{molécule}$.

Les paramètres spectroscopiques précis de 211 bandes appartenant à neuf isotopologues des séries $\Delta P= 8, 9$ et 10 ont été déterminés. Ces paramètres permettent de reproduire les positions expérimentales avec une précision 5×10^{-4} cm^{-1} , qui est comparable à l'erreur expérimentale de la détermination des positions (1×10^{-3} cm^{-1}).

Dans la région spectrale étudiée, neuf perturbations de résonance de la structure rotationnelle des états supérieurs ont été observées et identifiées pour les six isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Les nouvelles mesures des positions ainsi que d'autres données publiées ont été incluses dans un ajustement global des paramètres du Hamiltonien effectif. L'ensemble des paramètres de l'Hamiltonien effectif reproduisent les positions expérimentales avec précision de 0.001 cm^{-1} .

Les intensités des raies mesurées dans cette thèse ont permis de déterminer l'ensemble des paramètres effectifs du moment dipolaire des séries $\Delta P= 8, 9$ et 10 pour neuf isotopologues. Notons que notre étude a permis de mesurer pour la première fois dans la région dans la région 5850-7000 cm^{-1} , des intensités pour les isotopologues suivants: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Les paramètres effectifs du moment dipolaire permettent de reproduire les intensités mesurées avec la précision expérimentale pour chaque

isotopologue.

Une amélioration majeure de la base de données du dioxyde de carbone sera l'inclusion des bandes de la série $\Delta P = 8$ de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ à 5900 cm^{-1} , qui étaient absents dans la base de données CDSD, HITRAN et GEISA. Ces bandes d'un isotopologue très minoritaire ont un impact significatif sur la transmission du dioxyde de carbone dans fenêtre de transparence à $1.70\text{ }\mu\text{m}$ et pourraient permettre une meilleure reproduction des spectres de Vénus dans la région.

Les résultats obtenus ont eu un grand impact sur la modélisation globale des spectres du dioxyde de carbone. Ils ont permis d'affiner et d'étendre les mesures existantes et d'améliorer considérablement les paramètres de l'Hamiltonien et du moment dipolaire effectif. Les résultats obtenus ont d'ores et déjà été intégrés dans les bases de données spectroscopiques de CO_2 les plus couramment utilisées (HITRAN, GEISA, CDSD).

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans trois articles [22-24].

IV. Analyses des spectres CW-CRDS de CO₂ en abondance naturelle dans la région 7909-8370 cm⁻¹

Les spectres CW-CRDS du dioxyde de carbone (abondance naturelle) ont été enregistrés à température ambiante avec une très grande sensibilité par spectroscopie CW-CRDS entre 7909 et 8370 cm⁻¹ (1.26-1.19 μm).

1 – Comparaison avec les données publiées

Au total, 3425 transitions appartenant à 61 bandes de six isotopologues (¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹²C¹⁷O, ¹⁶O¹³C¹⁸O et ¹⁶O¹³C¹⁷O) ont été attribuées sur la base des prévisions du modèle de l'Hamiltonien effectif. Toutes les bandes identifiées dans ce travail correspondent à la série Δ*P*=11. Les paramètres de l'Hamiltonien effectif ont été pris dans les références suivantes: ¹²C¹⁶O₂: Réf. [4], ¹³C¹⁶O₂: Réf. [10], ¹⁶O¹²C¹⁸O: Réf. [22], ¹⁶O¹²C¹⁷O: Réf. [33], ¹⁶O¹³C¹⁸O [23] et ¹⁶O¹³C¹⁷O: Réf. [24]. Les intensités prédites ont été obtenues en utilisant les paramètres effectifs du moment dipolaire de la série Δ*P*=11 de l'isotopologue principal [34]. Le nombre de transitions et les bandes identifiées dans la région 7909-8370 cm⁻¹ sont présentés dans le Tableau 4.1.

Les transitions de la molécule d'eau présente sous forme d'impuretés ont été identifiées par comparaison avec la base de données HITRAN [15]. Environ 7% des transitions restent non-identifiées, toutes avec des intensités plus faibles que 10⁻²⁸ cm/molécule. Probablement ces transitions sont dues à des impuretés non identifiées ou des transitions de la molécule d'eau absentes dans la base de données HITRAN.

Tableau 4.1. Comparaison des bandes et des transitions de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ rapportées dans la littérature et dans ce travail par CW-CRDS entre 7909 et 8370 cm^{-1} .

Isotope	Précédent / Ce travail	Technique / enrichissement	Nombre de transitions	Nombre de bandes
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Song et al. [34]	CRDS/naturel	18	3
	Giver et al. [35]	FTS/ naturel	22	2
	Teffo et al. [36]	FTS/ naturel	66	2
	Mandin [25]	FTS/ Vénus	432	13
	Miller et al. [37]	FTS/ naturel	Non fourni	2
	Ce travail	CRDS/ naturel	2027	37
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Campargue et al. [38]	CRDS/ ^{13}C	27	5
	Mandin [25]	FTS/V Vénus	171	4
	Ding et al. [10]	FTS/ ^{13}C	242	4
	Miller et al. [39]	FTS/ ^{13}C	Non fourni	2
	Ce travail	CRDS/ naturel	442	9
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	Mandin [25]	FTS/ Vénus	148	2
	Wang et al. [28]	FTS/ ^{18}O	178	2
	Ce travail	CRDS/naturel	548	8
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	Mandin [25]	FTS/ Vénus	54	2
	Golebiowski et al. [40]	OPO–Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	264	3
	Lyulin et al. [27]	FTS/ ^{17}O	263	3
	Ce travail	CRDS/naturel	303	4
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Ding et al. [29]	FTS/ ^{13}C	48	1
	Campargue et al. [38]	CRDS/ ^{13}C	11	1
	Ce travail	CRDS/naturel	92	2
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	Campargue et al. [38]	CRDS/ ^{13}C	10	2
	Ce travail	CRDS/naturel	13	1

La Figure 4.2 montre la comparaison entre les spectres observés et prédites des six isotopologues considérés.

Les figures de comparaisons des bandes et des transitions pour $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ sont présentées dans la référence [41].

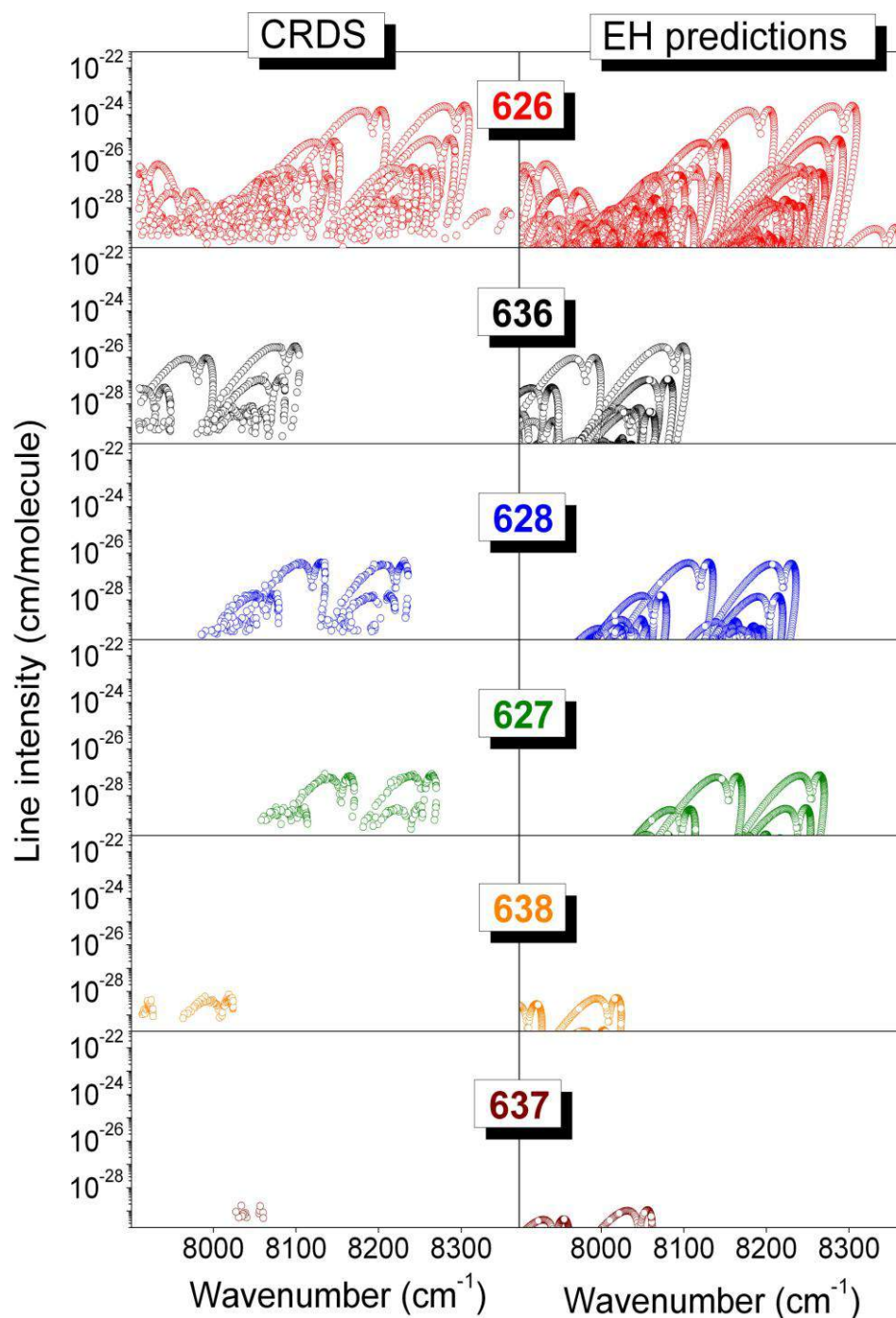


Fig. 4.2. Comparaison du spectre expérimental CRDS de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (626), $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (636), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627), $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638) et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637) entre 7909 et 8370 cm^{-1} (panneaux de gauche) et la liste correspondante prévue sur la base du modèle de l'hamiltonien effectif global (panneaux de droite).

La Figure 4.3 montre les différences ($v_{\text{obs}} - v_{\text{EH}}$) pour les transitions attribuées des six isotopologues. L'accord entre les positions mesurée et prédites est très bon. Cependant, il y avait des écarts jusqu'à $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour des bandes très chaudes situées dans la région 8000 cm^{-1} (50011-10001 et 42211-02201).

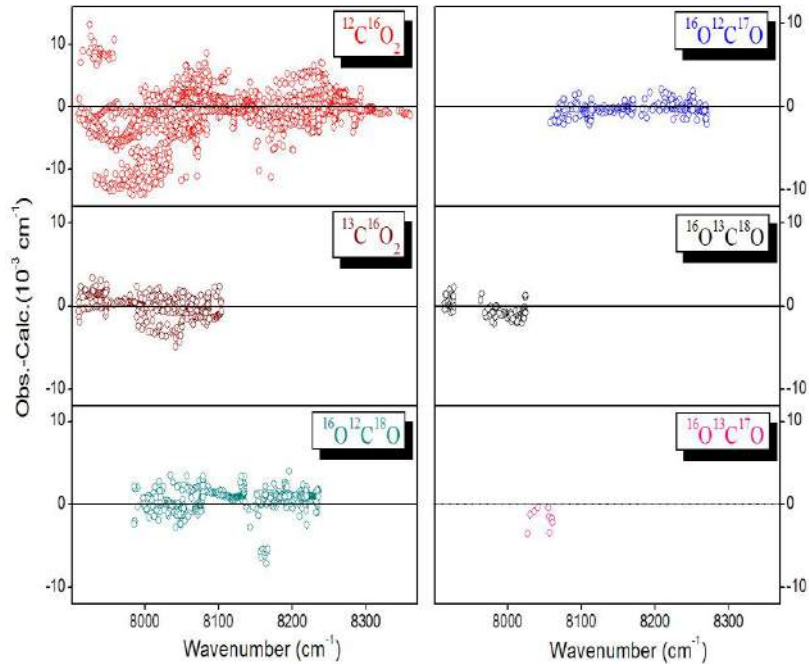


Fig. 4.3. Résidus entre les positions mesurées et calculées à l'aide du modèle de l'Hamiltonien effectif pour $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

2 – Détermination des constantes spectroscopiques

Les paramètres spectroscopiques précis des états supérieurs de 57 bandes ont été obtenus à partir d'un ajustement des positions mesurées. Les constantes rotationnelles de l'état inférieur ont été fixées à leurs valeurs de la littérature [16].

La liste des constantes obtenues résultant de la procédure «band-by-band» est présentée dans les Tableaux 10-14 en Annexe 1 (la version russe). Les *rms* typiques des écarts sont de l'ordre de $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en accord avec notre incertitude expérimentale ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

3 – Modélisation globale des intensités

La Figure 4.4 montre la comparaison des intensités expérimentales et calculées pour l'isotopologue $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Un bon accord a été observé pour la plupart des bandes, mais des écarts importants sont observés pour les deux bandes, 20031-10002 vers 8345.93 cm^{-1} et 20033-10001 vers 8000.79 cm^{-1} .

Les différences d'intensité importantes sont dues à l'absence de paramètres effectifs du moment dipolaire utilisé pour créer la base de données CDSO [42]. Par conséquent, l'ensemble des intensités obtenues dans ce travail et dans la littérature a permis d'améliorer de façon significative les paramètres effectifs du moment dipolaire des six isotopologues étudiés de la série $\Delta P = 11$.

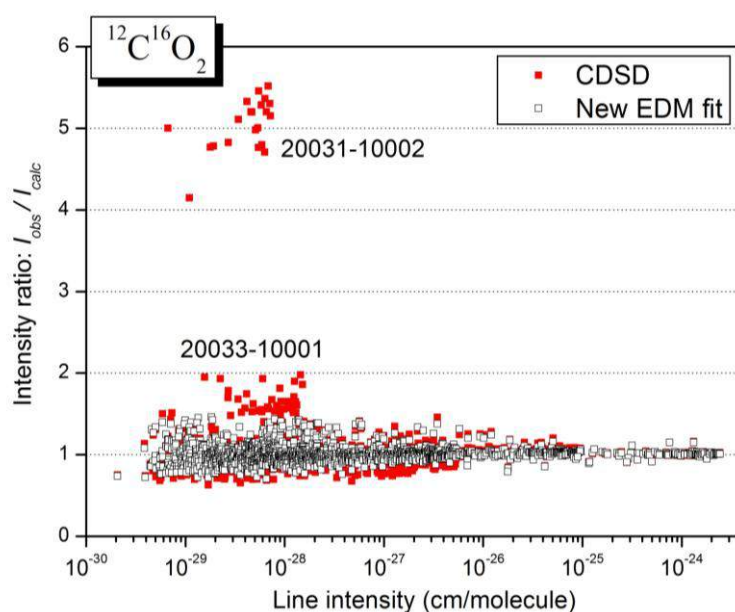


Fig. 4.4. Rapport des intensités expérimentales et calculées des transitions de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ dans la région $7909\text{-}8370\text{ cm}^{-1}$. CDSO (carrés rouge): les intensités calculées sont celles de la version actuelle de CDSO utilisée pour HITRAN2012 [43]; Nouveau EDM (carré ouvert): les intensités calculées sont celles obtenues dans ce travail après affinement des EDM paramètres $\Delta P = 11$.

Un ajustement global des paramètres effectifs du moment dipolaire a été réalisé pour la série $\Delta P = 11$ de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Les fonctions propres ont été prises dans les références: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [4], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [10], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [21], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [33], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [22], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [23]. Les données expérimentales et les résultats de l'ajustement des intensités sont présentés

dans les Tableaux 4.5 et 4.6. La définition des symboles dans les tableaux est donnée dans la référence [41].

Tableau 4.5. Les données expérimentales et les résultats de l'ajustement des intensités des raies de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$

	N_{bande}^a	N_{fit}^b	N_{par}^c	χ	RMS (%)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	73	3455	19	1.14	8.1
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	19	896	10	1.09	7.1
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	14	725	7	1.15	10.7
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	6	332	5	1.07	8.5
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	2	83	2	1.22	12.0
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	1	8	1	1.15	10.7

Remarques

^a N_{band} – nombre de bandes inclus dans l'ajustement

^b N_{fit} – nombre de lignes inclus dans l'ajustement

^c N_{par} – nombre de paramètres ajustés.

Tableau 4.6. Paramètres du moment dipolaire effectif pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

Paramètre	Ordre	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Valeur					
						$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$
M	10^{-4}	1	0	3	0	0.74655(99)	0.7008(10)	0.7353(12)	0.7315(17)	0.6813(47)	-0.710(14)
κ_1	10^{-1}	1	0	3	0	-0.838(19)	-0.180(91)				
κ_2	10^{-1}	1	0	3	0	0.1010(81)					
κ_3	10^{-1}	1	0	3	0	-0.344(81)					
b_J	10^{-3}	1	0	3	0	0.045(26)	0.072(43)	0.145(61)	0.261(92)		
M	10^{-5}	0	2	3	0	-0.2199(22)	-0.1959 (35)	-0.2140(50)	-0.2013(77)	-0.256(24)	
M	10^{-4}	4	0	1	0	0.163174(84)	0.14142(17)	0.16271(22)	0.16440(44)		
b_J	10^{-3}	4	0	1	0	0.382(16)	0.446(45)	0.459(56)			
M	10^{-5}	3	2	1	0	-0.12496(45)	-0.1059(14)	-0.1404(21)	-0.1388(76)		
M	10^{-7}	2	4	1	0	0.445(14)	0.298(55)	0.203(94)			
M	10^{-5}	2	1	2	1	-0.26028(50)					
b_J	10^{-1}	2	1	2	1	0.38564(11)					
M	10^{-6}	1	3	2	1	0.1603(19)					
b_J	10^{-1}	1	3	2	1	0.774(69)					
M	10^{-6}	3	-1	2	1	-0.140(10)					
b_J	10^{-1}	3	-1	2	1	-0.257(52)					
M	10^{-7}	5	1	0	1	0.0589(93)	-0.51(14)				
b_J	10^{-1}	5	1	0	1	2.192(11)	-0.41(11)				
M	10^{-8}	4	3	0	1	-0.41(14)					

4 – Conclusion

L'analyse du spectre d'absorption du dioxyde de carbone naturel par CW-Cavity Ring Down Spectroscopy a été menée à bien dans la région 7909 et 8370 cm^{-1} (1.26 à 1.19 μm). Au total, 3425 transitions appartenant à 61 bandes de $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ ont été attribuées. 34 bandes dans la région spectrale étudiée ont été attribuées pour la première fois.

Les paramètres spectroscopiques ont été obtenus pour 57 bandes avec des *rms* des écarts de position de l'ordre de $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Toutes les bandes identifiées correspondent à la série $\Delta P = 11$ et comprennent un grand nombre de bandes chaudes donnant accès à des niveaux supérieurs appartenant à des polyades jusqu'à $P = 15$.

Les ajustements globaux des intensités mesurées de la série $\Delta P = 11$ ont été utilisés pour déterminer l'ensemble des paramètres effectifs du moment dipolaire des six isotopologues étudiés. À noter que les intensités des raies de $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopologues ont été mesurées pour la première fois dans le présent travail.

Les paramètres EDM obtenus aideront à améliorer les intensités des raies du dioxyde de carbone dans les bases de données spectroscopiques les plus couramment utilisées. En particulier, la description de la très faible absorption du CO_2 autour de 8300 cm^{-1} sera sensiblement améliorée. Cela peut avoir un impact sur l'analyse des spectres de Vénus dans cette fenêtre de transparence importante.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans l'article [41].

V. Paramètres effectifs du moment dipolaire de type q^0J , qJ , q^2J et q^3J de CO_2

Dans cette section, nous présentons les relations isotopiques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire du dioxyde de carbone obtenues à l'aide de la méthode des transformations de contact et les relations isotopiques pour les constantes moléculaires.

La molécule principale est $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et nous appellerons « constantes moléculaires » les fréquences harmoniques, les constantes d'anharmonicité et les dérivés du moment dipolaire.

1 – Paramètres effectifs du moment dipolaire

Dans ce travail, les expressions théoriques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire du dioxyde de carbone de type qJ , q^2J et q^3J ont été dérivées par la méthode des transformations de contact. Presque toutes les expressions de paramètres de type qJ , q^2J en termes de constantes moléculaires pour les isotopologues symétriques et asymétriques du dioxyde de carbone ont été obtenus dans les travaux [44,45] sauf les paramètres M_{101} , M_{-101} , M_{200} . Les paramètres de type q^3J pour les isotopologues asymétriques ont été obtenus dans ce travail pour la première fois. Ces paramètres sont présentés en Annexe 2 (la version russe) de cette thèse.

2 – Relations isotopiques pour les constantes moléculaires

Les relations isotopiques pour les constantes moléculaires ont été obtenues à l'aide de la méthode proposée dans les références [46-49]. Ces relations isotopiques ont été exprimées en termes de constantes moléculaires de la molécule principale et des masses de la molécule principale et de l'isotopologue considéré. Les relations isotopiques pour les isotopologues symétriques et asymétriques sont présentées dans l'annexe 2 de cette thèse. Par exemple, les relations isotopiques pour les fréquences harmoniques des isotopologues asymétriques sont les suivantes:

$$\omega'_{1,3} = \left(\frac{A_{11}\omega_1^2 + A_{33}\omega_3^2}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11}\omega_1^2 - A_{33}\omega_3^2)^2 + 4A_{13}^2\omega_1^2\omega_3^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

où $\omega'_i (i=1,3)$ sont les fréquences harmoniques de isotopologue; $\omega_i (i=1,3)$ sont les fréquences harmoniques de la molécule principale; $A_{ij} (i=1, j=1,3)$ sont des paramètres qui ont été exprimées en fonction des masses de la molécule principale et des isotopologues [44].

Le résultat important de ce travail était d'obtenir les relations isotopiques pour les dérivés troisième du moment dipolaire et les constantes d'anharmonicité K_{ijlm} . Dans le Tableau 5.2, nous comparons les dérivés troisième du moment dipolaire et les constantes d'anharmonicité de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ aux données obtenues à l'aide la méthode de diagonalisation numérique directe DND (Direct Numerical Diagonalization) [50].

Tableau 5.2. Les constantes moléculaires obtenues dans ce travail et en utilisant la méthode DND [50] pour de $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Constantes (cm^{-1})	Calcul	Travail [50]	Constantes (Debye)	Calcul	Travail [50]
K_{1111}	1.659	1.659	μ_{111}	0.00000267	-0.00000258
K_{1113}	0.127	-0.127	μ_{122}	0.00000822	0.00000874
K_{1133}	3.36429	3.36333	μ_{133}	-0.0000297	0.0000292
K_{1333}	-0.206	0.206	μ_{123}	0.00000873	0.00000888
K_{1122}	-1.929	-1.931			
K_{3333}	6.751	6.751			
K_{1223}	-0.088	-0.082			

Les permanents de moment dipolaire (q^0J -type) pour les isotopologues asymétriques ont été trouvés utilisant la méthode proposée par Gangemi [51]. Les valeurs calculées correspondantes sont résumées dans le Tableau 5.5.

3- Relations isotopiques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire

Les relations isotopiques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire de type qJ , q^2J pour les bandes actives des isotopologues symétriques et asymétriques sont exprimées en fonction des paramètres effectifs du moment

dipolaire et des constantes moléculaires de la molécule principale. Comme en exemple, les relations isotopiques pour M'_{101} des isotopologues symétriques présentées ci-dessous:

$$M'_{101} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}} M_{101} + \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{33}^{\frac{5}{2}}}{a_{11}^{\frac{1}{2}}(2a_{33}\omega_3 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}}}{(2\omega_3 + \omega_1)} \right), \quad (5.3)$$

où M_{101} est le paramètre effectifs du moment dipolaire de la molécule principale; K_{133} est le constante d'anharmonicité de la molécule principale; μ_3 est la dérivée première de moment dipolaire de la molécule principale; $\omega_i (i=1,3)$ sont les fréquences harmoniques de la molécule principale; $a_{ii} = \sqrt{A_{ii}} (i=1,3)$ [44].

Les relations isotopiques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire en q^3J pour les bandes actives des isotopologues asymétriques uniquement ont été établies sur la base des expressions de ces paramètres (voir la section 1) et les relations isotopiques pour les constantes moléculaires.

Toutes les relations isotopiques sont présentées en Annexe 2 (la version russe) de cette thèse.

Les paramètres effectifs du moment dipolaire pour les différents isotopologues du dioxyde de carbone (pour les bandes actives de isotopologues symétriques et asymétrique: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ et pour les bandes actives uniquement de isotopologues asymétriques: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) ont été calculés en utilisant des constantes moléculaires de la molécule principale [50]

Les valeurs calculées des paramètres pour les bandes actives des isotopologues symétriques et asymétriques: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ sont présentés dans le Tableau 5.4. Dans le Tableau 5.5, nous présentons les valeurs calculés des paramètres pour les bandes actives des isotopologues asymétriques uniquement de la série $\Delta P = 0, 2, 4, 6$ et 8.

Les valeurs expérimentales de ces paramètres ont été obtenues par un

ajustement global des intensités de raies expérimentales [22,24,33,52-55].

Les Figures 5.6 et 5.7 montrent une comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales des paramètres effectifs du moment dipolaire M_{002} et M_{102} .

Tableau 5.4. Les valeurs calculées et expérimentales [51] les paramètres effectifs du moment dipolaire qJ , q^2J -types pour les isotopologues $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

Paramètre	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$		$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$		$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$		$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	
	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience
M_{001}	0.32598	0.321232	0.32348	-	0.32132	0.31803(23)	0.325303	0.31889(56)	0.324674	0.32360(70)
M_{010}	-0.13011	-0.127883	-0.12911	-	-0.12825	-0.12792(22)	-0.129846	-0.12922(18)	-0.129612	-0.12896(14)
M_{101}	-0.042972	-0.042408	-0.043179	-0.041223(55)	-0.041203	-0.040894(52)	-0.043014	-	-0.0430557	-0.042237(28)
M_{-101}	0.05144	0.0506284	0.05115	0.04299(44)	0.049685	0.044927(37)	0.0513523	0.05087(15)	0.0512808	0.05004(18)
M_{110}	0.0013644	0.00141327	0.0011494	-	0.0014515	0.0014967(27)	0.0013092	0.001335(17)	0.00125746	0.0013759(64)
M_{1-10}	-0.009032	-0.00862471	-0.008921	-	-0.00876	-0.006502(25)	-0.00900125	-0.0135109)	-0.00897265	-0.0139947()

Tableau 5.5. Les valeurs calculées et expérimentales des paramètres effectifs du moment dipolaire en q^3J des séries $\Delta P = 0, 2, 4, 6$ et 8 pour les isotopologues $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

ΔP	$M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$			$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		Ordre
				Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	Calcul	Expérience	
0	0	0	0	0.607	-	0.612	-	1.157	-	1.168	-	0.494	-	0.496	-	10^{-3}
	1	-2	0	-0.33881	-	-0.33855	-	-0.28437	-	-0.28299	-	-0.32723	-	-0.32693	-	10^{-3}
	1	1	-1	-0.25415	-	-0.27002	-	-0.46037	-	-0.50452	-	-0.20187	-	-0.23219	-	10^{-3}
2	1	0	0	0.30918	0.31205(67)[52] 0.31163(66)[53]	0.33678	-	0.57851	0.58002(59)[52] 0.57901(66)[53]	0.62997	0.6051(34)[52]	0.26981	-	0.29380	-	10^{-2}
	0	2	0	-0.2875	-0.2741(34)[52] -0.2737(34)[53]	-0.3021	-	-0.5422	-0.5188(25)[52] -0.5138(28)[53]	-0.5688	-0.585(17)[52]	-0.2539	-	-0.2666	-	10^{-3}
	0	-1	1	0.22457	-	0.23491	-	0.42570	-	0.44579	-	0.20200	-	0.21148	-	10^{-3}
4	-1	1	1	0.22281	-	0.24945	-	0.42943	-	0.47621	-	0.22317	-	0.24245	-	10^{-4}
	2	0	0	-0.11378	0.11250(43)[52] 0.09062(42)[54]	-0.09929	-	-0.23273	0.19386(22)[52] 0.19508(19)[54]	-0.19841	0.2070(66)[52]	-0.12072	-	-0.09986	-	10^{-2}
	0	1	1	0.10284	-	0.10832	-	0.19584	-	0.20679	-	0.09370	-	0.09886	-	10^{-3}
	1	2	0	-0.2861	0.3189(29)[54]	-0.28846	-	-0.5324	0.5379(13)[52] 0.5606(14)[54]	-0.55022	-	-0.24274	-	-0.26001	-	10^{-3}
	-1	0	2	-0.11835	-	-0.11096	-	-0.12958	-	-0.11848	-	-0.11916	-	-0.11070	-	10^{-2}
6	1	-1	1	-0.06157	-	-0.06375	-	-0.11480	-	-0.11907	-	-0.05209	-	-0.05396	-	10^{-3}
	0	0	2	0.53175	0.54388(82)[33]	0.56023	-	0.99964	1.01770(70)[52] 1.01732(36)[33]	1.05270	1.1851(18)[55]	0.46873	-	0.49352	-	10^{-3}
	3	0	0	0.11417	-0.12757(19)[33]	0.09269	-	0.23804	-0.25970(64)[33]	0.19864	-	0.12623	-	0.09685	-	10^{-3}
	1	1	1	0.06021	-	0.06405	-	0.11029	-	0.11725	-	0.05028	-	0.05347	-	10^{-2}
8	1	0	2	-1.0860	-1.0435(38)[24]	-1.1039	-	-2.0519	-2.0058(28)[22]	-2.0843	-	-0.9689	-1.0789(54)[24]	-0.9839	-	10^{-4}

Fig. 5.6. Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales des paramètres effectifs du moment dipolaire M_{002} .

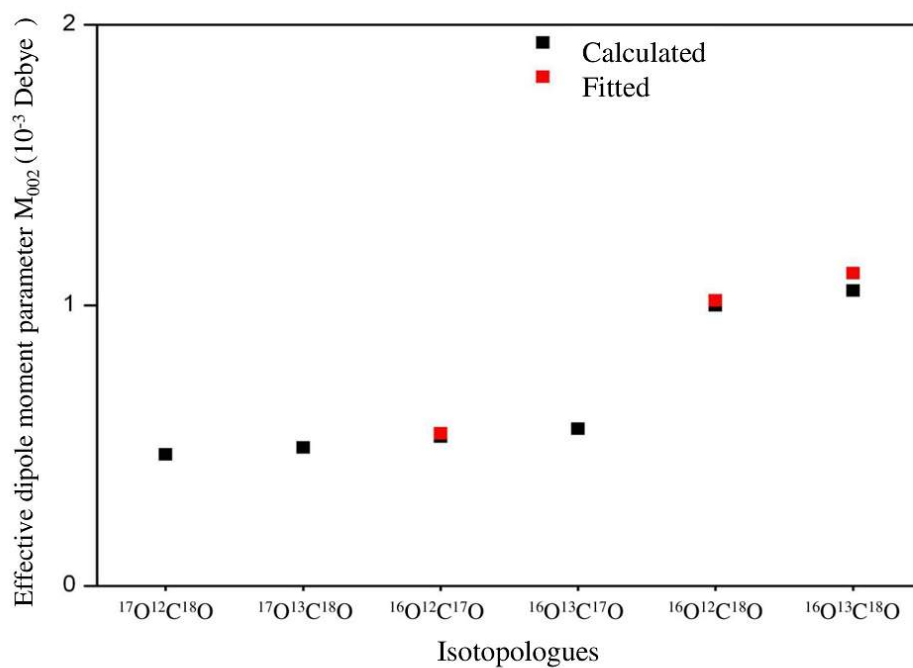
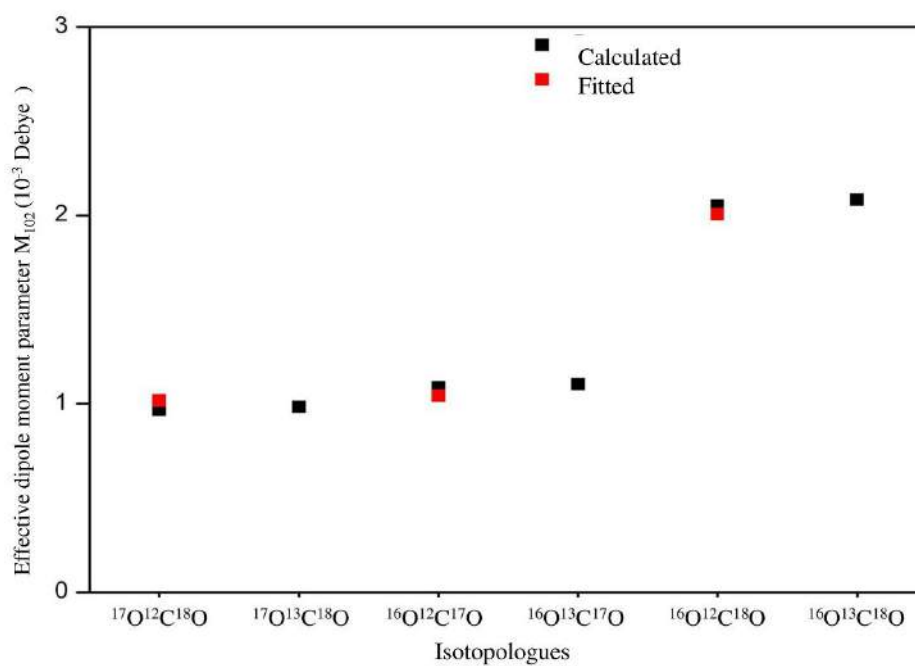


Fig. 5.7. Comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales des paramètres effectifs du moment dipolaire M_{102} .



4 – Conclusion

Dans ce chapitre ont été obtenues les relations isotopiques pour les paramètres effectifs du moment dipolaire du dioxyde de carbone en q^0J , qJ , q^2J et q^3J .

Les valeurs calculées montrent que la substitution isotopique ne change pas considérablement les paramètres effectifs du moment dipolaire décrivant les intensités des raies des bandes qui sont actives pour les isotopologues symétriques et asymétriques. Ainsi, pour le calcul les intensités des raies des bandes qui sont actives pour les isotopologues symétriques et asymétriques avec une précision 5-10% l'ensemble des paramètres effectifs du moment dipolaire des principaux isotopologues pourrait être utilisé.

Pour les bandes actives des isotopologues asymétriques uniquement il existe une forte dépendance des paramètres effectifs du moment dipolaire de la substitution isotopique de l'oxygène, donc pour le calcul les intensités des raies besoin utiliser les paramètres effectifs du moment dipolaire obtenus.

Les relations isotopiques pour les dérivés troisième du moment dipolaire et les constantes d'anharmonicité des isotopologues asymétriques peuvent être utilisées pour le calcul les constantes moléculaires des molécules linéaires XY_2 (symétrie $D_{\infty h}$).

Les relations isotopiques obtenues pour les paramètres effectifs du moment dipolaire donnent la possibilité d'élargir la base de données du dioxyde de carbone et d'améliorer la précision des paramètres.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été publiés dans [55,56] .

Bibliographie

1. Perevalov B.V., Kassi S., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 241(2007) 90-100.
2. Perevalov B.V., Deleporte T., Liu A.W., Kassi S., Campargue A., Vander Auwera J., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. Global modeling of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities from CW-CRDS and FTS measurements in the 1.6 and 2.0 micrometer regions// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*109 (2008) 2009-26.
3. Perevalov B.V., Perevalov V.I., Campargue A., A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 109 (2008) 2437-62.
4. Majcherova Z., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Campargue A. High-sensitivity CW-cavity ringdown spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.5 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 230 (2005) 1–21.
5. Perevalov B.V., Kassi S., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near 1.5 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 238 (2006) 241–55.
6. Perevalov B.V., Kassi S., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A // High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : Line positions analysis and critical review of the current databases // *J. Mol. Spectrosc.* 252 (2008)143–59.
7. Kassi S., Song K.-F., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (I): line positions // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 110 (2009)1801–14.
8. Song K.-F., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (II): New observations and line intensities modeling // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*111 (2010) 332–44.
9. Perevalov B.V., Campargue A., Gao B., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region // *J. Mol. Spectrosc.* 252(2008) 190-7.
10. Ding Y., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Hu S.-M., Campargue A. // *J. Mol. Spectrosc.* 226 (2004) 146–160.
11. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Song K.-F., Hu S.-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800–8500 cm^{-1} region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 247(2008) 64–75.
12. Chedin A. The carbon dioxide molecule: potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum // *J. Mol. Spectrosc.*76 (1979) 430–91.

13. Tashkun S.A., Perevalov V.I., J.-L. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global fitting of vibrational-rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 210 (2001) 137-145.
14. Tashkun S.A. Global multi-isotopologue fitting of CO_2 vibrational-rotational line positions using a phenomenological mass dependent effective Hamiltonian// The XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, July, 2-7 2012, Zelenogorsk, St.Petersburg region, Russia, p.67.
15. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simeckova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J., The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 110 (2009) 533-72.
16. Rothman L.S., Hawkins R.L., Wattson R.B., Gamache R.R. Energy-levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon-dioxide bands// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 48 (1992) 537-66.
17. Claveau C., Teffo J.-L., Hurtmans D., and Valentin A. Infrared fundamental and first hot bands of $\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 189 (1998) 153-95.
18. Miller C.E., Montgomery M.A., Onorato R.M., Johnstone C., McNicholas T.P., Kovaric B., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 355-74.
19. Bradley L.C., Soohoo K.L., Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine isotopic species // *IEEE J Quantum Electron* 22 (1986) 234–67.
20. Toth R.A., Miller C.E., Brown L.R., Malathy Devi V., Benner D.C. Line strengths of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and 6800 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 251(2008) 64-89.
21. Teffo J.-L., Claveau C., Valentin A. Infrared fundamental bands of $\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // *J Quant Spectrosc Radiat Transfer.* 59 (1998) 151–64.
22. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Béguier S., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modelling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 130 (2013)116-33.
23. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : II. Analysis and theoretical modelling of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 136 (2014) 71-88.

24. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : II. Analysis and theoretical modelling of the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 136 (2014) 89-107.
25. Mandin J.Y. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm // J. Mol. Spectrosc. 67 (1977) 304–21.
26. Toth R.A., Miller C.E., Brown L.R., Devi V.M., Benner D.C. Line positions and strengths of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and 7000 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 243 (2007) 43–61.
27. Lyulin O.M., Karlovets E.V., Jacquemart D., Lu Y., Liu A.W., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700–8300 cm^{-1} wavenumber region // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 113 (2012) 2167–81.
28. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Song K.-F., Hu S.-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800–8500 cm^{-1} region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ // J. Mol. Spectrosc. 247 (2008) 64–75.
29. Ding Y., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Liu A.W., Hu S.M. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: high-resolution absorption spectrum between 4000 and 9500 cm^{-1} and global fitting of vibration–rotational line positions // J. Mol. Spectrosc. 222 (2003) 276-83.
30. Vaernewijck X de Ghellinck d’Elseghem, Kassi S., Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the 1.6 μm region // J. Molecular Physics. 2012; 110:2665–71.
31. Vaernewijck X de Ghellinck d’Elseghem, Kassi S., Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ overtone spectroscopy in the 1.64 μm region // J. Chemical Physics Letters. 514 (2011) 29–31.
32. Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. GIP a program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // Proc. SPIE. 2205 (1993) 188- 191.
33. Borkov Yu.G., Jacquemart D., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200-4700 cm^{-1} region. Global modelling of the line positions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 137(2014) 57-76.
34. Song K.-F., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (II): New observations and line intensities modeling // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 111 (2010) 332–44.
35. Giver L.P., Chackerian C., Spencer M.N., Brown L.R., Wattson R.B. The Rovibrational Intensities of the $(40^0_1) \leftarrow (00^0_0)$ Pentad Absorption Bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ between 7284 and 7921 cm^{-1} // J. Mol. Spectrosc. 175 (1996) 104-11.

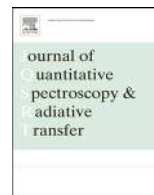
36. Teffo J.-L., Claveau C., Kou Q., Guelachvili G., Ubelmann A., Perevalov V.I., Tashkun S.A. Line Intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 1.2–1.4 μm spectral region // *J Mol Spectrosc.* 201(2000) 249-55.
37. Miller C.E., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide I. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 329-54.
38. Campargue A., Song K.-F., Mouton N., Perevalov V.I., Kassi S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): Line positions // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 111 (2010) 659–74.
39. Miller C.E., Montgomery M.A., Onorato R.M., Johnstone C., McNicholas T.P., Kovaric B., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 355-74.
40. Golebiowski D., Herman M., Lyulin O.M. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the 1.2-1.25 μm region // *J. Phys.* 91 (2013) 963-65.
41. Karlovets E.V., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of carbon dioxide in the 1.19-1.26 μm region // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 144 (2014) 137-153.
42. Perevalov V.I., Tashkun S.A. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications // Proc. the 10th HITRAN database conference. June 2008, Cambridge, MA, USA. URL: <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-2008/>
43. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I., Wagner G. // The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 130 (2013) 4–50.
44. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. The substitution in polyatomic molecules. Novosibirsk: Nauka, 1985. P.160.
45. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. Isotope effect. Some comments on the method // *Optics and Spectroscopie.* 46 (1979) 673-682.
46. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. The isotopic relations for dipole moment derivatives of polyatomic molecules // *Proceedings of the universities. Physics.* 10 (1980) 80-84.
47. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. Isotope effect in liner molecules X_2Y // *Proceedings of the universities. Physics.* 4 (1997) 54-58.
48. Lobodenko E.I., Perevalov V.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L. Dipole-Moment Derivatives of Nitrous Oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 205 (2001) 239-247.

49. J.-L. Teffo, O.M. Lyulin, V.I. Perevalov, E.I. Lobodenko. Application of the Effective Operator Approach to the Calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ Line Intensities *J. Mol. Spectrosc.* 187 (1998) 28-41.
50. Wattson R.B., Rothman L.S. Direct numerical diagonalization: Wave of the future. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 48 (1992) 763-780.
51. Perevalov V.I., Tashkun S.A. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications // Proc. the 10th HITRAN database conference. June 2008, Cambridge, MA, USA. URL: <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-2008/>
52. Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. // *J. Mol. Spectrosc.* 213 (2002) 145-52.
53. Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. Infrared spectra of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: II. The 1500-3000 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 219 (2003) 271-81.
54. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L. and L.S., Tyuterev V.G. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 62 (1999) 571-598.
55. Karlovets E.V., Perevalov V.I. Calculation of the effective dipole moment parameters of carbon dioxide types qJ and q^2J // *Atmospheric and Oceanic Optics.* 24 (2011) 101-106.
56. Karlovets E.V., Perevalov V.I. Influence of the isotopic substitution on the effective dipole moment parameters of carbon dioxide molecule // The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. Bologna, Italy. 2014. P. 93.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modeling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum

E.V. Karlovets^{a,b}, A. Campargue^{a,*}, D. Mondelain^a, S. Béguier^a, S. Kassi^a,
S.A. Tashkun^b, V.I. Perevalov^b

^a Université Grenoble 1/CNRS, UMR5588 LIPhy, Grenoble, F-38041, France

^b Laboratory of Theoretical Spectroscopy, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Sciences, 1, Akademichian Zuev square, 634021, Tomsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2013

Received in revised form

16 May 2013

Accepted 23 May 2013

Available online 4 June 2013

Keywords:

Carbon dioxide

CO_2

Isotopologue

Global modeling

Cavity Ring Down spectroscopy

HITRAN

CDS

ABSTRACT

The room temperature absorption spectrum of highly ^{18}O enriched carbon dioxide has been recorded by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm). The achieved sensitivity (noise equivalent absorption $\alpha_{\text{min}} \sim 5 \times 10^{-10}$ – 5×10^{-11} cm^{-1}) has allowed the detection of more than 19,000 transitions belonging to eleven isotopologues of carbon dioxide. This first report is devoted to the analysis of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ data. A total of 6452 transitions belonging to 71 bands were rovibrationally assigned on the basis of the predictions of the effective Hamiltonian model. For comparison, only twelve $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands were previously measured by Fourier Transform spectroscopy in the region. Line intensities of the weakest transitions are on the order of 2×10^{-29} $\text{cm}^2/\text{molecule}$. The studied spectral region is formed by $\Delta P=8$, 9 and 10 series of transitions, where $P=2V_1+V_2+3V_3$ is the polyad number (V_i are vibrational quantum numbers). The band-by-band analysis has allowed deriving accurate spectroscopic parameters of 69 bands from a fit of the measured line positions. A few resonance perturbations were identified. In particular, the 31112 ($P=10$) and 51105 ($P=11$) states belonging to different polyads are anharmonically coupled. The resulting intensity transfer leads to the observation of several extra lines of the 51105–01101 hot band which could be assigned.

A major result of the present work is the measurement of the $\Delta P=8$ bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ near 5900 cm^{-1} which are the main responsible of the absorption of carbon dioxide in natural isotopic abundance in the region but are absent in the current version of the CO_2 spectroscopic databases (HITRAN, GEISA, and CDS). These $\Delta P=8$ bands may significantly impact the transmission of CO_2 in the 1.70 μm transparency window of importance for Venus spectra.

Using the large set of newly measured line positions and those collected from the literature, the global modeling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions within the effective Hamiltonian approach has been performed and a new set of Hamiltonian parameters has been obtained. Using a similar approach, the global fits of the obtained intensity values of the $\Delta P=8$, 9 and 10 series of transitions were used to derive the corresponding set of effective dipole moment parameters.

The obtained results will help to improve importantly the quality of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions and line intensities in the most currently used spectroscopic databases of carbon dioxide.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +33 4 76 51 43 19; fax: +33 4 76 63 54 95.

E-mail address: Alain.Campargue@ujf-grenoble.fr (A. Campargue).

1. Introduction

A high quality database for carbon dioxide is required for many applications in atmospheric and planetary sciences. The requirements include very accurate determinations of the line parameters (position, intensity, profile) of the strongest lines used for the monitoring of atmospheric CO₂ and a detailed study of the carbon dioxide transparency windows for Venus or Mars atmospheres.

In recent years, we have undertaken investigations of the absorption spectrum of carbon dioxide by high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy (CW-CRDS) in the 1.71–1.26 μm spectral region. Up to now, samples of carbon dioxide in natural isotopic abundance [1–6] and highly enriched in ¹³C [7–9] were used for the CRDS recordings. The achieved sensitivity allowed detecting numerous new transitions with intensity values down to 10⁻²⁹ cm/molecule, including many lines of the various minor isotopologues. The constructed experimental line lists which are by far the most complete in the region were used for the HITRAN2008 database or for refining the parameters of the global effective operators used in the theoretical Carbon Dioxide Spectroscopic Databank (CSDS) [10].

In this work, we present our first CW-CRDS investigation of carbon dioxide highly enriched in ¹⁸O in the 5851–6990 cm⁻¹ interval. By using a CO₂ sample with an ¹⁸O/¹⁶O relative atomic abundance close to 1, a large number of lines were newly detected for most of the twelve stable isotopologues of CO₂. The present report is devoted to the analysis of the ¹⁶O¹²C¹⁸O line positions and line intensities. This isotopologue being non-symmetric, its spectrum shows important differences compared to ¹²C¹⁶O₂ and ¹³C¹⁶O₂. The resulting selection rules are such that some ¹⁶O¹²C¹⁸O bands may dominate the absorption spectrum of carbon dioxide in spite of the small natural relative abundance of this isotopologue (3.947 × 10⁻³). An example of such a situation encountered in the presently investigated region will be discussed below.

After description of the experimental details (Section 2), the rovibrational assignment and the comparison with the effective Hamiltonian (EH) predictions will be presented in Section 3. Section 4 will be devoted to the band by band fit and to the analysis of a number of *intra*- and *inter*-polyad resonance perturbations which were identified. In Section 5, a comparison of the data obtained in this work (TW) with the line lists provided in the HITRAN, CSDS and GEISA databases is presented. Global modeling of measured line positions collected from the literature and in this work will be discussed in Section 6. Section 7 contains results of the modelling of the measured intensities for the Δ*P*=8, 9 and 10 series of transitions based on the effective dipole moment (EDM) approach. Finally, discussion and conclusions will be given in Section 8.

2. Experiment

The CW-CRDS spectra of ¹⁸O enriched carbon dioxide were recorded with the spectrometer that we have extensively used to study species of atmospheric or planetary relevance such as CH₄ [11], O₃ [12], H₂O [13] or H₂ [14]. A detailed description of the setup is included in Ref. [15]

where we reported a record sensitivity of 5 × 10⁻¹³ cm⁻¹ for CRDS. The routine sensitivity of the present recordings was between 4 × 10⁻¹¹ and 5 × 10⁻¹⁰ cm⁻¹ as illustrated in Fig. 1 where a section of the spectrum near 6475 cm⁻¹ is displayed.

Our fibered CW-CRDS spectrometer uses a library of more than 90 Distributed Feed-Back (DFB) diode lasers to cover the 5855–7920 cm⁻¹ spectral region. A tuning range of about 7 nm (~30 cm⁻¹) is achieved for each DFB laser by changing the temperature from -10 to 60 °C. In the present work, 55 DFB diodes were necessary to record the CO₂ spectrum between 5851 and 6990 cm⁻¹. The 1.40 m long CRDS cell is fitted by very high reflectivity mirrors leading to ring down times between 80 and 710 μs depending of the wavelength. Typically, 15 ring down events were averaged for each spectral data point separated by 1.8 × 10⁻³ cm⁻¹. The duration of a temperature scan was about 90 min for each DFB laser. The pressure and the ring down cell temperature were monitored during the spectrum acquisition. Two series of recordings were performed for pressure values of 0.2 and 5.0 Torr.

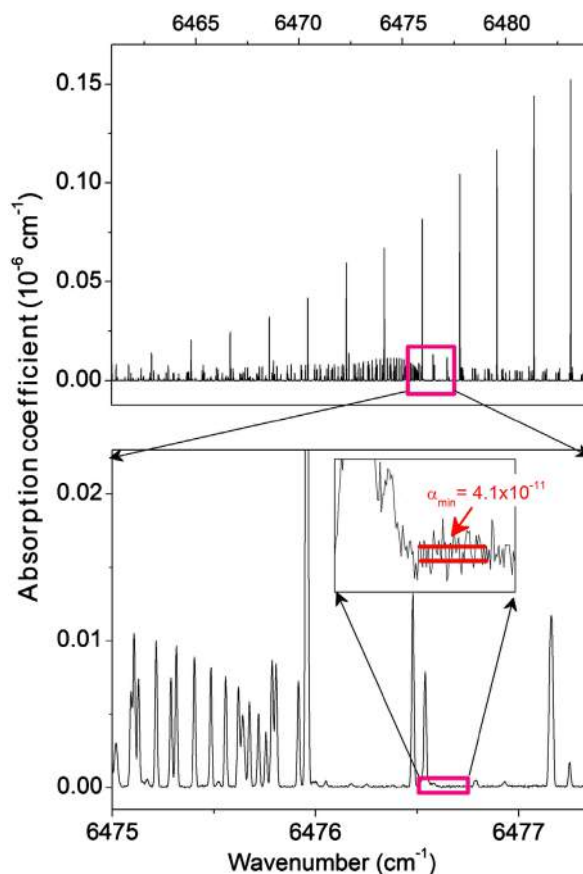


Fig. 1. CRDS spectrum of carbon dioxide enriched in ¹⁸O (*P*=0.20 Torr). The insert displayed on the lower panel is zoomed by a factor 10³ compared to the upper panel. It illustrates the sensitivity of the recordings (noise equivalent absorption on the order of 4 × 10⁻¹¹ cm⁻¹). The *Q* branch of the 11122-00001 band of ¹⁶O¹²C¹⁸O at 6475.80 cm⁻¹ is observed superimposed on the *P* branch of the 30011-00001 band of ¹²C¹⁶O₂ at 6503.08 cm⁻¹.

The temperature of the different recordings was observed to vary by ± 0.5 K around an average value of 295.9 K.

The CO₂ sample (from Sigma-Aldrich) has a stated chemical purity better than 99.9%. The stated relative abundance of the oxygen atoms determined by mass spectrometry is ¹⁶O: 47.3%; ¹⁷O: 2.0% and ¹⁸O: 50.7%. Assuming a statistical distribution of the O atoms in the various CO₂ isotopologues, the three dominant species in the sample are ¹⁶O¹²C¹⁸O, ¹⁸O¹²C¹⁸O and ¹²C¹⁶O₂ with relative abundance of 47.48%, 25.45% and 22.15%, respectively.

During each DFB frequency scan, the wavenumber of the light emitted by the laser source was measured by a wavelength meter based on a Michelson interferometer (Model 621-A NIR from Bristol Instruments), with an absolute accuracy of 1.3×10^{-3} cm⁻¹ in the studied region. The calibration was further refined by simply stretching the frequency scale in agreement with highly accurate positions of CO₂ and H₂O (present as impurity) reference lines provided by the HITRAN database [16]. The uncertainty of our wavenumber calibration is estimated to be less than 1×10^{-3} cm⁻¹.

The line centers and intensities were determined using an interactive least squares multi-line fitting program assuming a Voigt function for the line profile. The DFB line width (~ 1 MHz HWHM) is much smaller than the Doppler width (~ 180 MHz HWHM) leading to a spectral resolution mostly Doppler limited in the adopted pressure conditions. In most cases, the HWHM of the Gaussian component was fixed to the theoretical value of the Doppler width of the considered molecule or isotopologue. The integrated line absorption coefficient, line position, Lorentzian widths and the corresponding local baseline (assumed to be a linear function of the wavenumber) were obtained from the multi-line fit. Fig. 2 illustrates the quality of the spectrum reproduction.

The line intensity, S_{ν_0} (cm/molecule), of a rovibrational transition centered at ν_0 , was obtained from the integrated absorption coefficient, A_{ν_0} (cm⁻²):

$$A_{\nu_0}(T) = \int_{\text{line}} \alpha_{\nu} d\nu = S_{\nu_0}(T)N \quad (1)$$

where ν is the wavenumber in cm⁻¹,

- α_{ν} is the absorption coefficient in cm⁻¹ obtained from the cavity ring down time, τ (in s): $\alpha_{\nu} = (1/c)((1/\tau) - (1/\tau_0))$ where c is the light velocity and τ_0 is the ring-down time of the empty cavity.
- N is the molecular concentration in molecule/cm³ obtained from the measured pressure (P) and temperature (T) values: $P = NkT$. ($k = 1.38065 \times 10^{-16}$ erg/K is the Boltzmann constant).

For each pressure value (0.20 and 5.0 Torr), the complete line list was obtained by gathering the lists corresponding to the different DFB laser diodes. Then, the various determinations of the parameters of a given line were averaged to obtain a single line list.

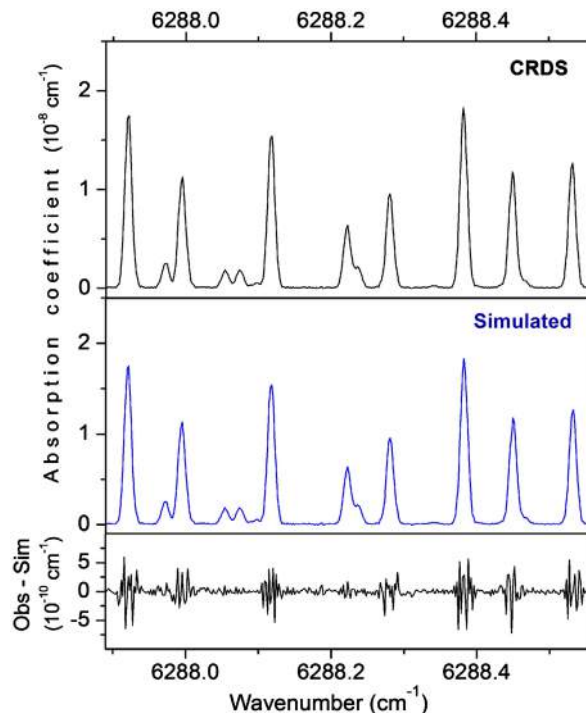


Fig. 2. Comparison of the CRDS spectrum of ¹⁸O enriched carbon dioxide recorded at 0.20 Torr with a simulation using a Voigt profile for each line.

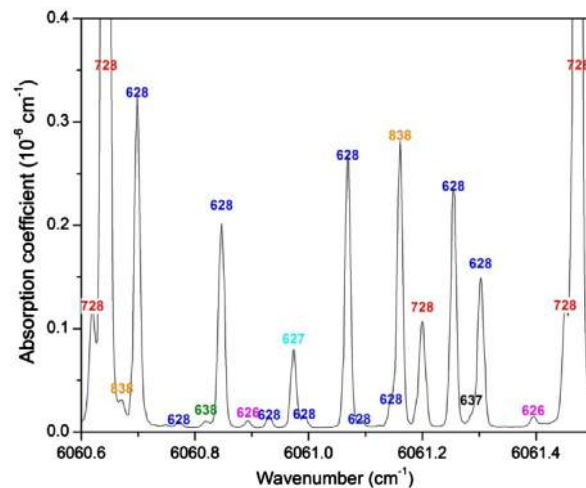


Fig. 3. CW-CRDS spectrum of ¹⁸O enriched carbon dioxide recorded at 5.0 Torr near 6061 cm⁻¹. The displayed spectrum shows lines due to seven isotopologues.

3. Rovibrational assignment

As a consequence of the sample isotopic composition, of the high sensitivity and high dynamics of the recordings, the recorded spectra show a very high spectral congestion. The resulting global line list includes more than 19,000 entries (average density of CO₂ transitions of about 17 lines/cm⁻¹). Among the twelve stable CO₂ isotopologues, all but the ¹³C¹⁷O₂ species were found to

contribute to the spectrum. The observed spectral congestion is mainly due to hot bands, some of them having a lower state energy as high as 2650 cm^{-1} which corresponds to a relative population of 1.7×10^{-6} . The spectrum is further complicated by the presence of lines due to impurities. Lines of water isotopologues, in particular H_2^{18}O , were identified by comparison with Refs. [16,17]. The (3–0) bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ were also identified. Fig. 3 illustrates the difficulty of the line assignment on a 1.0 cm^{-1} wide spectral region near 6061 cm^{-1} where lines belonging to seven isotopologues are observed.

The assignment process was a laborious task which was carried out on the basis of the prediction of the global EH. The EH model [23,24] is a polyad model. Each polyad is labeled by an integer $P=2V_1+V_2+3V_3$ (V_i are vibrational quantum numbers) resulting from the approximate relations between the harmonic frequencies, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ and $\omega_3 \approx 3\omega_2$. The vibrational basis states of a given polyad are coupled by anharmonic and Coriolis resonance interactions. The parameters of the diagonal matrix elements and of the off diagonal coupling terms were fitted to the set of experimental line positions available in the literature. In the studied spectral region, the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands correspond to $\Delta P=8, 9$ and 10 series of transitions. When available, predicted values of the line intensities were systematically used as additional key criterion for the rovibrational assignment. The $\Delta P=10$ EDM parameters determined in Ref. [5] and a preliminary set of EDM parameters determined for the $\Delta P=9$ series were used for intensity predictions in the frame of the effective operator approach.

Overall, 6452 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ transitions belonging to 71 bands were assigned. The corresponding list provided as Supplementary Material includes the rovibrational assignments and the positions and intensities calculated after a new fit of the EH and EDM parameters in the frame of the effective operator approach (see below).

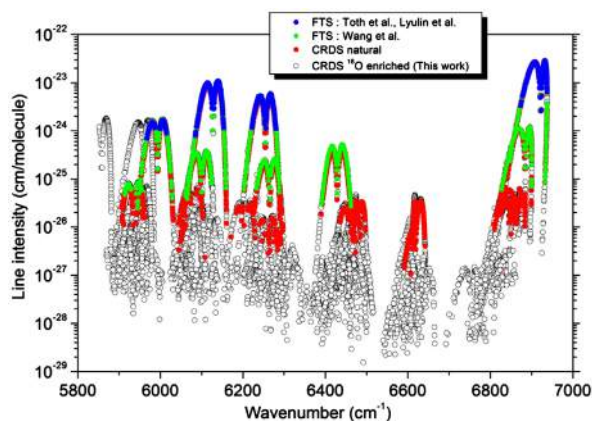


Fig. 4. Overview of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by Fourier Transform Spectroscopy of highly enriched CO_2 (blue and green circles) [18–20] and by CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide (red circles) [3] are superimposed to the present CW-CRDS measurements (open circles, black). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The obtained list is presented in Fig. 4 where previous observations by Fourier Transform Spectroscopy [18–20] and by CW-CRDS using natural carbon dioxide [3] have been highlighted. Previous FTS studies include three bands reported by Toth et al. [18] at the National Solar Observatory on Kitt Peak using 385 m path and highly ^{18}O enrichment. The most extensive FTS investigation is due to Wang et al. [20] who detected 12 bands from spectra recorded with a 105 m absorption path length. In fact, the most complete previous set of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ measurements in the region (25 bands) was obtained in our previous CW-CRDS investigation of natural carbon dioxide [3]. The sensitivity of the CW-CRDS technique is such that the detectivity threshold for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in natural abundance (0.003947) was significantly better than that of the FTS recordings with highly enriched samples. In the present study, the use of an ^{18}O enriched sample allowed to further lower the detectivity limit by two orders of magnitude.

Table 1 compares to the present results the numbers of bands and transitions reported in the most relevant previous studies, including the analysis of Venus spectra by Mandin [21]. Compared to the entire set of previous observations in the region [3,18–21], the number of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ lines measured in this work has been more than tripled. Note that the observed bands which belong to the $\Delta P=8, 9$ and 10 series, include a high number of hot bands giving access to upper levels belonging to polyads up to

Table 1

Comparison of the number of transitions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ reported in the literature and obtained by CW-CRDS in this work in the $5851\text{--}6991\text{ cm}^{-1}$ region.

$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	Technique/enrichment	Number of transitions	Number of bands
Mandin [21]	FTS/Venus	601	8
Toth et al. [18]	FTS/enriched	179	3
Lyulin et al. [19]	FTS/enriched	268	4
Wang et al. [20]	FTS/enriched	1259	12
Perevalov et al. [3]	CW-CRDS/natural	1922	25
This work	CW-CRDS/enriched	6452	71

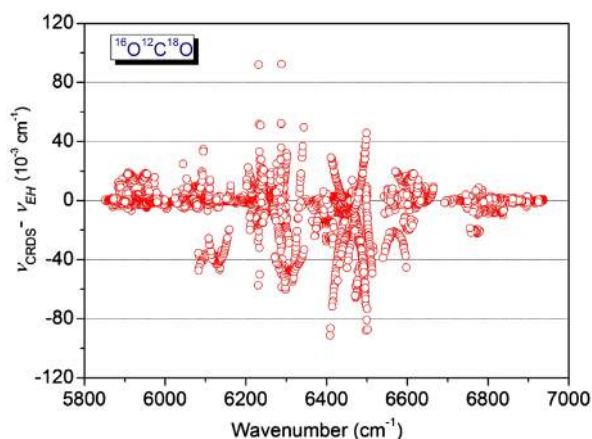


Fig. 5. Differences between the positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ lines measured by CW-CRDS between 5850 and 7000 cm^{-1} and their values predicted using the EH of Ref. [22].

Table 2

Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} . The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

Lower state constants [25]														
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$										
00001e	0.0	0.36818450	1.18701	-0.0015										
01101e	662.37335	0.36860192	1.20678	0.0186										
01101f	662.37335	0.36915324	1.20692	-0.0285										
10002e	1259.42520	0.36812143	1.36612	0.1819										
02201e	1325.141	0.36956416	1.24872	-0.3814										
02201f	1325.141	0.36956416	1.23158	0.0603										
10001e	1365.84343	0.36851237	1.02206	0.0963										
11102e	1901.73695	0.36852010	1.32316	0.1576										
11102f	1901.73695	0.36931323	1.36848	0.0443										
03301e	1988.328	0.37026432	1.29798	-0.0519										
03301f	1988.328	0.37026432	1.29798	0.0517										
11101e	2049.33885	0.36862827	1.11901	0.0388										
11101f	2049.33885	0.36950956	1.08162	0.0427										
00011e	2332.11231	0.36528875	1.18424	0.0014										
12202e	2549.449	0.369659	1.3	0										
12202f	2549.449	0.369659	1.34	0										
04401e	2651.931	0.37091415	1.29016	-0.0576										
04401f	2651.931	0.37091415	1.29016	-0.0576										
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	n_{tot}/N_{tot} ^a	Fitted bands	$P'-P''$	ΔG_v ^b	Observed lines ^c	n/N ^d	RMS ^e	Note ^f	Previous works ^g	
P=8														
10022e	5858.025427 (55)	0.36250172 (15)	1.38495 (83)	0.185 (12)	76/76	10022e-00001e	8-0	5858.025427 (55)	P8/R69	76/76	0.25		P,M,W	
10021e	5959.953963 (48)	0.362628972 (66)	0.99826 (17)		130/132	10021e-00001e	8-0	5959.953963 (48)	P67/R68	130/132	0.29		P,M,W	
P=9														
41103e	5888.36230 (77)	0.3675176 (18)	1.1367 (88)		14/15	41103e-00001e	9-0	5888.36230 (77)	R41	14/15	0.61			
30014e	5993.582702 (58)	0.36635450 (14)	1.80476 (75)	0.732 (11)	133/133	30014e-00001e	9-0	5993.582702 (58)	P63/R70	133/133	0.30		P,L,M,W	
22213e	6029.0133 (16)	0.3671029 (21)	1.2687 (68)		19/33	22213e-00001e	9-0	6029.0133 (16)	P44/R49	19/33	0.87			
30013e	6127.780905 (66)	0.36451660 (13)	1.38601 (54)	1.2209 (61)	146/156	30013e-00001e	9-0	6127.780905 (66)	P82/R82	146/156	0.36		P,T,L,M,W	
22212e	6211.07599 (38)	0.36661692 (63)	1.3121 (28)	-0.623 (34)	44/48	22212e-00001e	9-0	6211.07599 (38)	P60/R72	44/48	0.54			
30012e	6254.591395 (69)	0.36528451 (12)	0.84620 (51)	0.3709 (55)	146/150	30012e-00001e	9-0	6254.591395 (69)	P76/R82	146/150	0.39		P,T,L,M,W	
41101e	6305.96944 (23)	0.36888774 (59)	0.7978 (29)		35/45	41101e-00001e	9-0	6305.96944 (23)	P42/R48	35/45	0.50			
22211e	6405.58454 (52)	0.36708968 (86)	1.4251 (31)		30/38	22211e-00001e	9-0	6405.58454 (52)	P51/R54	30/38	0.53			
30011e	6429.172989 (75)	0.36663198 (19)	0.6165 (11)	0.261 (16)	129/133	30011e-00001e	9-0	6429.172989 (75)	P71/R66	129/133	0.39		P,M,W	
11122e	6475.809201 (64)	0.36291586 (10)	1.31285 (30)		105/108	11122e-00001e	9-0	6475.809201 (64)	P50/R62	105/108	0.35		P	
11122f	6475.809349 (94)	0.36368704 (14)	1.37697 (38)		60/60	11122f-00001e	9-0	6475.809349 (94)	Q63	60/60	0.36		P	
11121e	6618.556184 (89)	0.36288122 (20)	1.09376 (82)		88/91	11121e-01101e	9-1	5956.18283 (89)	P48/R53	82/85	0.45		P,W	
	6618.556623 (66)	0.36288048 (10)	1.08953 (28)		106/111	11121e-00001e	9-0	6618.556623 (66)	Q8	6/6			P	
	6618.556636 (66)	0.363673039 (86)	1.06459 (20)		63/65	11121f-00001e	9-0	6618.556636 (66)	P46/R66	106/111	0.37		P	
11121f	6618.556636 (66)	0.36888774 (59)	1.06459 (20)		96/99	11121f-01101f	9-1	5956.183290 (66)	Q70	63/65	0.28		P	
	6618.556636 (66)	0.36888774 (59)	1.06459 (20)		96/99	11121f-01101e	9-1	5956.183290 (66)	P54/R55	92/93	0.36		P,W	
00031e	6922.196784 (46)	0.359497993 (42)	1.178971 (70)		158/164	00031e-00001e	9-0	6922.196784 (46)	Q16	4/6	0.36		M	
P=10														
50006e	6129.64137 (12)	0.37008551 (57)	2.3623 (47)		42/47	50006e-00001e	10-0	6129.64137 (12)	P85/R78	158/164	0.31	1	P,T,L,W	
50005e	6306.35243 (12)	0.36782790 (35)	1.9259 (16)		48/57	50005e-00001e	10-0	6306.35243 (12)						

50004e	6442.977246 (97)	0.36647999 (34)	1.1535 (26)	1.540 (51)	76/81	50004e-00001e	10-0	6442.977246 (97)	P61/R59	76/81	0.41		
50003e	6595.67242 (18)	0.3676829 (20)	1.469 (49)	-240.1 (33)	37/68	50003e-00001e	10-0	6595.67242 (18)	P51/R50	37/68	0.43	2	P
50003e	6595.67213 (52)	0.3676826 (39)	1.421 (80)	-244.2 (47)	33/62	50003e-01101e	10-1	5933.29878 (52)	P50/R47	33/62	0.52		P
31114e	6597.70321 (15)	0.3663991 (16)	0.718 (41)	241.5 (28)	73/119	31114e-01101e	10-1	5935.32986 (15)	P58/R55	61/103	0.57	3	P, W
	6597.70493 (85)	0.3663461 (58)	-1.514 (85)		16/28	31114e-00001e	10-0	6597.70493 (85)	P35/R31	16/28	0.69		
31114f	6597.703060 (83)	0.36758543 (15)	1.70746 (51)		101/109	31114f-01101f	10-1	5935.329710 (83)	P58/R62	99/105	0.44		P,M,W
31113e	6762.67435 (13)	0.36498564 (35)	1.1790 (20)	-0.762 (27)	125/137	31113e-01101e	10-1	6100.30100 (13)	P63/R73	104/115	0.78		P,W
						31113e-01101f	10-1		Q30	21/22			
31113f	6762.67468 (11)	0.36619861 (36)	1.2336 (25)	-0.901 (44)	124/132	31113f-01101f	10-1	6100.30133 (11)	P64/R63	106/109	0.61		P,W
						31113f-01101e	10-1		Q29	18/23			
42202e	6771.59652 (37)	0.3696652 (11)	2.0252 (60)		21/23	42202e-01101e	10-1	6109.22317	P38/R39	21/23	0.43		
42202f	6771.59457 (30)	0.3696695 (11)	1.1766 (92)		14/18	42202f-01101f	10-1	6109.22122	P37/R35	14/18	0.32		
31112e	6927.57994 (12)	0.36532052 (66)	0.9539 (62)		76/150	31112e-01101e	10-1	6265.20659 (12)	P64/R72	60/132	0.53	4	P,W
						31112e-01101f	10-1		Q32	16/18			
31112f	6927.58020 (20)	0.3666209 (13)	0.833 (16)		57/151	31112f-01101f	10-1	6265.20685 (20)	P62/R75	45/133	0.70	5	P,W
						31112f-01101e	10-1		Q32	12/18			
20023e	7056.86278 (13)	0.36303294 (35)	1.5875 (16)		77/87	20023e-01101e	10-1	6394.48943 (13)	P33/R54	41/48	0.59		
						20023e-01101f	10-1		Q48	36/39			
12222e	7099.02826 (17)	0.36406589 (69)	1.2631 (67)	1.05 (16)	83/96	12222e-01101e	10-1	6436.65491 (17)	P43/R54	58/68	0.68		
						12222e-01101f	10-1		Q39	25/28			
12222f	7099.02853 (16)	0.36406297 (58)	1.2861 (39)		72/78	12222f-01101f	10-1	6436.65518 (16)	P41/R39	46/50	0.66		
						12222f-01101e	10-1		Q40	26/28			
31111e	7122.645907 (81)	0.36622017 (24)	0.9184 (16)	0.638 (27)	118/132	31111e-01101e	10-1	6460.272557 (81)	P57/R66	103/114	0.44		P
						31111e-01101f	10-1		Q21	15/18			
31111f	7122.645854 (78)	0.36774382 (14)	0.86863 (43)		101/112	31111f-01101f	10-1	6460.272504 (78)	P63/R62	101/112	0.41		P
20022e	7171.01965 (14)	0.36194445 (35)	1.0958 (14)		49/54	20022e-10002e	10-2	5911.59445 (14)	P40/R51	49/54	0.55		
12221e	7272.53683 (27)	0.3639658 (10)	1.2707 (64)		20/23	12221e-02201e	10-2	5947.39583 (27)	P26/R38	20/23	0.53		
						12221e-01101e	10-1		P37/R52	57/62			
12221f	7272.54216 (11)	0.36396008 (24)	1.2522 (10)		91/101	12221e-01101f	10-1	6610.16881 (11)	Q50	34/39	0.52		
						12221f-02201f	10-2		P38/R37	27/30			
12221f	7272.53814 (20)	0.36395517 (87)	1.0903 (63)		29/34	12221f-02201e	10-2	5947.39714 (20)	Q6	2/4	0.57		
						12221f-01101f	10-1		P43/R51	54/66			
20021e	7303.66514 (14)	0.36321126 (31)	0.8460 (12)		79/85	12221f-01101e	10-1	6610.16926 (11)	Q55	31/35	0.51		
						20021e-01101e	10-1		P31/R52	44/47			
01131e	7303.66538 (14)	0.36321366 (42)	0.8613 (22)		39/46	20021e-01101f	10-1	6641.29179 (14)	Q55	35/38	0.68		
						20021e-10001e	10-2		P38/R47	39/46			
01131f	7547.527554 (67)	0.359993955 (82)	1.19345 (17)		137/142	01131e-01101e	10-1	6885.154204 (67)	P77/R65	126/131	0.46		P,W
						01131e-01101f	10-1		Q12	11/11			
01131f	7547.527306 (66)	0.36050417 (10)	1.20107 (24)		117/133	01131f-01101f	10-1	6885.153956 (66)	P78/R63	103/119	0.43		P,W
						01131f-01101e	10-1		Q14	14/14			
P=11													
40015e	7181.21255 (12)	0.36693822 (50)	2.0708 (48)	1.37 (12)	66/69	40015e-10002e	11-2	5921.78735 (12)	P46/R53	66/69	0.44		
32214e	7210.65672 (19)	0.36747263 (92)	1.2095 (73)		36/39	32214e-02201e	11-2	5885.51572 (19)	P21/R38	32/35	0.61		
32214f	7210.65681 (14)	0.36747212 (65)	1.5916 (49)		31/35	32214e-02201f	11-2		Q5	4/4			
40014e	7338.775003 (69)	0.36472773 (19)	1.66082 (95)		116/130	32214f-02201f	11-2	5885.51581 (14)	P20/R36	31/35	0.38		
						40014e-10001e	11-2		P41/R47	36/47			
32213e	7401.513869 (87)	0.36655489 (24)	1.3597 (12)		90/99	40014e-10002e	11-2	6079.349803 (69)	P45/R47	80/83	0.43		P
						32213e-02201e	11-2		P51/R49	78/87			
32213f	7401.513900 (74)	0.36655455 (15)	1.33472 (55)		91/99	32213e-02201f	11-2	6076.372869 (87)	Q17	12/12	0.46		
						32213f-02201f	11-2		P49/R59	80/87			
40013e	7465.09899 (10)	0.36431048 (19)	0.85064 (64)		149/171	32213f-02201e	11-2	6076.372900 (74)	Q17	11/12	0.42		P
						40013e-10001e	11-2		P58/R57	76/86			

Table 2 (continued)

$(V_1 V_2 l_2 V_3 r \epsilon)$	G_{ν}	B_{ν}	$D_{\nu} \times 10^7$	$H_{\nu} \times 10^{12}$	n_{tot}/N_{tot} ^a	Fitted bands	$P'-P''$	ΔG_{ν} ^b	Observed lines ^c	n/N ^d	RMS ^e	Note ^f	Previous works ^g
32212e	7594.85582 (13)	0.36669134 (32)	1.4352 (14)	72/82		40013e-10002e	11–2	6205.67379 (10)	P57/R57	73/85	0.56		P
						32212e-02201e	11–2	6269.71482 (13)	P48/R49	65/74			P
32212f	7594.85533 (12)	0.36668763 (25)	1.07460 (91)	68/76		32212e-02201f	11–2		Q25	7/8	0.56		P
						32212f-02201f	11–2	6269.71433 (12)	P52/R55	66/73			
40012e	7625.55231 (10)	0.36589131 (22)	0.61067 (79)	105/123		32212f-02201e	11–2		Q25	2/3	0.60		P
						40012e-10001e	11–2	6259.70888 (10)	P57/R57	84/91			P
21123e	7659.99544 (44)	0.3631629 (32)	1.326 (48)	9/11		40012e-10002e	11–2	6366.12711 (10)	P37/R34	21/32			P
21123f	7659.997266 (49)	0.36420772 (47)	1.1912 (78)	4/5		21123e-10002e	11–2	6400.57024 (44)	R24	9/11	0.41		
32211e	7810.35469 (38)	0.367208 (15)	38.48 (87)	11/69		21123f-10002e	11–2	6400.572066 (49)	Q23	4/5	0.20		
						32211e-02201e	11–2	6485.21369 (38)	P41/R48	8/65	0.49	6	
32211f	7810.35546 (36)	0.367120 (13)	23.52 (68)	12/68		32211f-02201f	11–2		P42/R42	9/64	0.49	7	
						32211f-02201e	11–2	6485.21446 (36)	Q7	3/4			
21122e				/25		21122e-02201e	11–2		P25/R26	/12		8	
						21122e-10002e	11–2		P12/R18	/13			
21122f				/11		21122f-02201f	11–2		P12/R16	/5		9	
						21122f-10002e	11–2		Q17	/6			
40011e	7830.19331 (13)	0.36717546 (38)	0.3359 (20)	84/101		40011e-10001e	11–2	6464.34988 (13)	P46/R46	52/63	0.69		
						40011e-10002e	11–2	6570.76811 (13)	P40/R37	32/38			
13321e	7924.26449 (29)	0.3646586 (11)	1.1688 (78)	23/28		13321e-02201e	11–2		R29	6/10	0.71		
						13321e-02201f	11–2	6599.12349 (29)	Q40	17/18			
13321f	7924.26442 (29)	0.3646593 (11)	1.1963 (76)	23/27		13321f-02201f	11–2		R22	6/9	0.70		
						13321f-02201e	11–2	6599.12342 (29)	Q40	17/18			
21121e	7975.88212 (59)	0.3631243 (25)	0.962 (23)	13/24		21121e-10001e	11–2	6610.03869 (59)	P25/R30	13/24	0.50		
21121f	7975.8742 (38)	0.3642485 (96)	1.142 (57)	9/10		21121f-10001e	11–2	6610.0308 (38)	Q34	9/10	0.66		
10032e	8120.101795 (62)	0.35970339 (11)	1.38538 (33)	149/161		10032e-10001e	11–2	6754.258362 (62)	P52/R46	58/68	0.45		
						10032e-10002e	11–2	6860.676595 (62)	P66/R39	91/93			P
02231e	8173.31326 (11)	0.36100134 (23)	1.23097 (73)	82/89		02231e-02201e	11–2		P61/R39	77/84	0.59		P
						02231e-02201f	11–2	6848.17226 (11)	Q11	5/5			P
02231f	8173.313606 (98)	0.36099991 (19)	1.22016 (64)	86/89		02231f-02201f	11–2	6848.172606 (98)	P61/R39	80/83	0.52		P
						02231f-02201e	11–2		Q11	6/6			P
10031e	8220.357354 (80)	0.35968136 (15)	0.99153 (49)	94/103		10031e-10001e	11–2	6854.513921 (80)	P64/R41	94/103	0.44		P
P=12													
41115e	7777.4571 (48)	0.366503 (16)	1.79 (12)	6/6		41115e-11102e	12–3	5875.7202 (48)	R30	6/6	0.93		
41115f	7777.4606 (45)	0.368278 (37)	2.30 (72)	5/5		41115f-11102f	12–3	5875.7237 (45)	R18	5/5	0.69		
41114e	7957.03339 (28)	0.3648744 (13)	1.136 (14)	35/45	–3.83 (39)	41114e-11102e	12–3	6055.29644 (28)	P34/R50	35/45	0.68		
41114f	7957.03295 (27)	0.36636275 (95)	1.3586 (63)	35/45		41114f-11102f	12–3	6055.29600 (27)	P37/R38	35/45	0.66		
41113e	8123.58040 (24)	0.3647170 (11)	0.941 (10)	36/40		41113e-11101e	12–3	6074.24155 (24)	P34/R34	13/15	0.66		
						41113e-11102e	12–3	6221.84345 (24)	P24/R30	23/25			
41113f	8123.57937 (36)	0.3661678 (20)	0.949 (21)	39/46		41113f-11101f	12–3	6074.24052 (36)	P23/R32	19/21	0.84		
						41113f-11102f	12–3	6221.84242 (36)	P24/R30	20/25			
41112e	8310.60982 (31)	0.36555005 (94)	0.9001 (49)	25/30		41112e-11101e	12–3	6261.27097 (31)	P28/R42	25/30	0.62		
41112f	8310.61003 (39)	0.3671953 (15)	0.873 (11)	18/23		41112f-11101f	12–3	6261.27118 (39)	P24/R38	18/23	0.72		
11132f	8725.74088 (20)	0.36088156 (50)	1.3740 (21)	45/50		11132f-11102f	12–3	6824.00393 (20)	P52/R30	45/50	0.64		
11132e	8725.74141 (27)	0.36011961 (72)	1.3152 (37)	35/46		11132e-11102e	12–3	6824.00446 (27)	P46/R38	35/46	0.62		
03331e	8799.58037 (16)	0.36177169 (38)	1.2802 (15)	45/56		03331e-03301e	12–3		P53/R24	43/51	0.57		
						03331e-03301f	12–3	6811.25237 (16)	Q20	2/5			
03331f	8799.58048 (15)	0.36177115 (36)	1.2760 (15)	44/58		03331f-03301f	12–3		P53/R24	41/52	0.53		
						03331f-03301e	12–3	6811.25248 (15)	Q20	3/6			
11131e	8866.49790 (23)	0.35999942 (73)	1.0726 (43)	23/32		11131e-11101e	12–3	6817.15905 (23)	P43/R30	23/32	0.48		

11131f	8866.49762 (33)	0.36075310 (89)	1.0649 (46)	25/32	11131f-11101f	12-3	6817.15877 (33)	P46/R27	25/32	0.72
00041e	9180.23163 (38)	0.3566105 (11)	1.1849 (66)	24/27	00041e-00011e	12-3	6848.11932 (38)	P42/R25	24/27	0.73
P = 13										
12232e	9336.89274 (79)	0.3612740 (39)	1.247 (41)	10/10	12232e-12202e	13-4	6787.44374(79)	P30	10/10	0.67
12232f	9336.89327 (67)	0.3612717 (29)	1.264 (27)	10/11	12232f-12202f	13-4	6787.44427 (67)	P32	10/11	0.58
04431e	9426.3272 (14)	0.3625016 (53)	1.294 (41)	9/15	04431e-04401e	13-4	6774.3962 (14)	P30/R32	9/15	0.89
04431f	9426.3242 (11)	0.3625111 (45)	1.357 (35)	10/18	04431f-04401f	13-4	6774.3932 (11)	P30/R32	10/18	0.85

^a N_{tot} is the total number of the observed transitions reaching a given vibrational state and n_{tot} is the number of them included into the fit.

^b $\Delta G_v = G_v - G_v'$

^c Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.

^d N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines included into the fit.

^e Root mean squares of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3} cm^{-1} .

^f 1–31 lines of this strong band are saturated in the CRDS spectra. The corresponding line positions were taken from the HITRAN list. 2—Coriolis resonance interaction with 31114e (energy levels crossing at $J=33$). Perturbed lines ($J > 31$) are excluded from the fit. 3—Coriolis resonance interaction with 50003e (energy levels crossing at $J=33$). Perturbed lines ($J > 31$) are excluded from the fit. 4—Interpolyad anharmonic resonance interaction with 51105e (energy levels crossing at $J=32$). Perturbed lines ($J > 32$) are excluded from the fit. 5—Interpolyad anharmonic resonance interaction with 51105f (energy levels crossing at $J=35$). Perturbed lines ($J > 25$) are excluded from the fit. 6—Coriolis resonance interaction with 21122e (energy levels crossing at $J=16$). Perturbed lines ($J > 14$) are excluded from the fit. 7—Coriolis resonance interaction with 21122f (energy levels crossing at $J=18$). Perturbed lines ($J > 17$) are excluded from the fit. 8—Coriolis resonance interaction with 32211e. Not fitted. 9—Coriolis resonance interaction with 32211f. Not fitted.

^g Previous reports: M: Ref. [21]; T: Ref. [18]; L: Ref. [19]; P: Ref. [3]; W: Ref. [20].

$P=13$. The most excited upper level detected in this study is the 04431 level near 9426.32 cm^{-1} observed through the 04431-04401 hot band at 6774.39 cm^{-1} .

Fig. 5 shows the $(\nu_{obs}-\nu_{EH})$ differences for the whole set of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ transitions. The EH predicted values used a preliminary set of parameters. The average and root mean square (RMS) values of the $(\nu_{obs}-\nu_{EH})$ deviations are -2.9×10^{-3} and $12.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, respectively but some deviations reach values larger than 0.05 cm^{-1} .

4. Band-by-band analysis

As far as a vibrational state can be considered as isolated, the vibration-rotational energy levels can be expressed as

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (2)$$

where G_v is the vibrational term value, B_v is the rotational constant, D_v and H_v are centrifugal distortion constants, J is the angular momentum quantum number.

The spectroscopic parameters of the different $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ upper states were fitted to the measured wavenumbers. As the e and f sub bands may be perturbed in a different way (see below), different sets of spectroscopic parameters were fitted for the e and f levels. In the case of upper states observed through different bands or branches, a global fit was performed in order to provide a unique set of parameters for each upper state. The lower state rotational constants were constrained to the values of Ref. [25]. Note that 31 lines of the $3\nu_3$ band near 6922.2 cm^{-1} were too strong – even in the 0.2 Torr spectra – to be used for an accurate determination of their positions. We adopted for these strong lines, the FTS line positions provided in Ref. [16].

The retrieved constants of the upper states resulting from the band by band analysis procedure are listed in Table 2. The results are grouped according to the polyad quantum number of the upper states and ordered according to the upper vibrational term value. The typical RMS value of the $(\nu_{obs}-\nu_{fit})$ differences is $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, which is consistent with our claimed accuracy on the line positions ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). The list of measured wavenumbers with assignments and $(\nu_{obs}-\nu_{fit})$ values is provided as Supplementary Material. This archive file includes for each band, the fitted spectroscopic parameters of the upper state with corresponding errors (in % and in cm^{-1}), lower state parameters of the fit fixed to the literature values and RMS value together with the observed, calculated and EH values of the line positions. It should be emphasized that the calculated values of the line positions were obtained with the new sets of the effective Hamiltonian and effective dipole moment parameters derived in this work (see Section 6).

4.1. Rovibrational perturbations

It is well known that a number of absorption bands of carbon dioxide are affected by Coriolis or anharmonic interactions which perturb the line positions and may induce the appearance of extra lines. Three types of intrapolyad resonance interaction are included in the EH model: anharmonic,

anharmonic+*l*-type and Coriolis. Depending on the strength of the coupling and on the relative positions of the interacting levels, the perturbation may show up in different ways varying from a smooth and hardly detectable shift of the line positions to strong local perturbations associated to the appearance of extra lines. A smooth perturbation does not prevent a fit of the spectroscopic parameters using Eq. (2) but the derived values of the parameters are effective and may have poor extrapolation abilities, while in the case of a local perturbation, the perturbed line positions are simply excluded from the input dataset of the fit.

Among the 71 analyzed bands, four important local perturbations were evidenced (Table 3):

- (i) The 31114e and 50003e substates of the $P=10$ polyad are in Coriolis interaction and the rotational structure of the 31114e-01101e, 50003e-00001e and 50003e-01101e bands are found perturbed for J values around 34 corresponding to the crossing energy between the two interacting states. Fig. 6 shows the impact of this interaction on the rotational distribution of the 31114e-01101e band and the appearance of the 50003e-01101e band resulting from the intensity transfer.
- (ii) Another Coriolis interaction affects the 32211 and 21122 states of the $P=11$ polyad with an energy crossing at $J=16$ and 18 for e and f sublevels, respectively. The 32211-02201 hot band is found strongly perturbed and a few lines of the 21122-02201 band are observed as a result of the intensity transfer. Only the positions of a few low J values were used to derive the 32211 band parameters (Table 2) which should be used with caution.
- (iii) The most remarkable perturbation is the interaction affecting levels of the 31112 state ($P=10$) observed through the 31112-01101 hot band. It was identified in Ref. [3] as due to a $\Delta V_1=2$, $\Delta V_3=-1$ interpolyad anharmonic interaction with the 51105 state ($P=11$). This perturbation is the clearest example of interpolyad resonance interaction in $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (see below). A few examples were found in other non-symmetric isotopologues: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [7,9], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [7], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [19] and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [19]. Obviously, interpolyad perturbations are not considered in the frame of the present effective Hamiltonian model which is a polyad model. In the

present analysis of the the 31112-01101 hot band, we could identify a number of extra lines of the 51105-01101 hot band around the J crossing value of 38 and 35 for e and f sublevels, respectively. Using lower state combination differences relations, eight and seven extra lines were assigned for the e and f sublevels, respectively (see Fig. 7). In the case, of a two levels interacting system between a bright (31112) and a dark (51105) state, it is possible to determine, for each J value, the unperturbed values of the energy levels of the interacting states and the anharmonic coupling matrix element, from the measured values of the frequency of the interacting doublets and of their relative intensity [26]. Using the different extra lines at disposal, consistent values of 0.123(19) and 0.125(15) cm^{-1} were obtained for the (31112)-(51105) anharmonic coupling term of the e and f sublevels, respectively.

5. Comparison with databases

Fig. 8 shows an overview comparison between our $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ experimental line list and the calculated list included in the present version of the CDS line list [10].

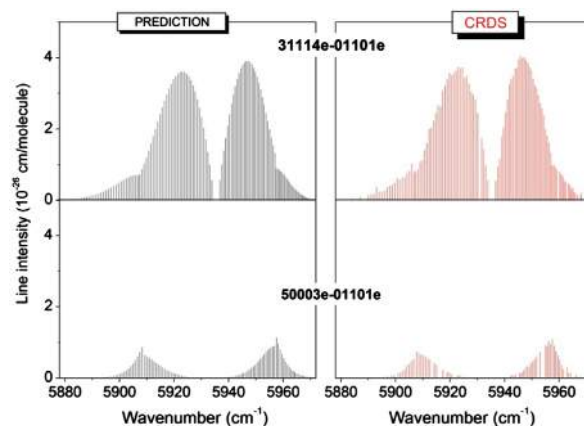


Fig. 6. Intrapolyad Coriolis interaction between the 31114 ($P=10$) and the 50003 ($P=10$) states of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ observed through the 31114-01101 and 50003-01101 hot bands. Left hand and right hand panels show the spectrum predicted by the effective operator approach and the CRDS line lists, respectively.

Table 3
Resonance interaction affecting $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands between 5800 and 7000 cm^{-1} .

Band affected	Center	G_v
Intrapolyad Coriolis interaction: 31114 ($P=10$)-50003 ($P=10$) J_{cross}^a : e: 33		
31114e-01101e	5935.33	6597.70
50003e-01101e	5933.30	6595.67
31114e-00001e	6597.70	6597.70
50003e-00001e	6595.67	6595.67
Intrapolyad Coriolis interaction: 32211 ($P=11$)-21122 ($P=11$) J_{cross}^a : e: 16, f: 18		
32211-02201	6485.21	7810.35
21122-02201	6486.53	7811.67
Interpolyad anharmonic interaction: 31112 ($P=10$)-51105 ($P=11$) J_{cross}^a : e: 38, f: 35		
31112-01101	6265.2	6927.58

^a Value of the angular momentum quantum number at which the energy level crossing takes place.

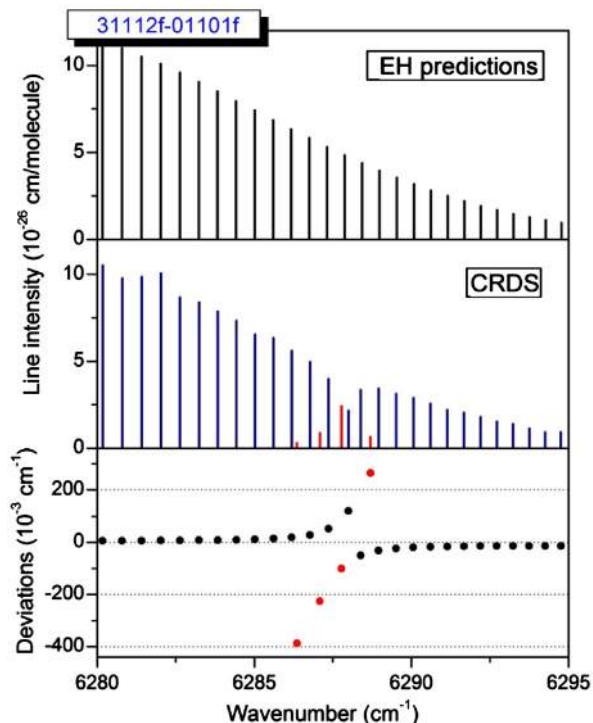


Fig. 7. Interpolyad anharmonic interaction between the 31112 ($P=10$) and the 51105 ($P=11$) states of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ observed through the 31112-01101 hot subband.

Upper panel: stick spectrum in the region of the R branch of the 31112f-01101f hot subband, predicted by the effective operator approach.

Medium panel: CRDS line list showing four extra lines (red stick) of the 51105f-01101f subband induced by the intensity transfer.

Lower panel: Differences between the experimental and EH predicted values of the line positions of the 31112f-01101f subband. For the four $R(J)$ extra lines of the 51105f-01101f subband, the deviations are calculated using the EH predicted positions of the corresponding $R(J)$ lines of the 31112f-01101f subband.

In addition to the deviations between the measured and predicted line positions (Fig. 5), this comparison points important deficiencies of the calculated line list:

- (i) The $\Delta P=8$ bands near 5900 cm^{-1} are absent in the CDS line list because the corresponding $\Delta P=8$ EDM parameters were not determined,
- (ii) The 11121-00001 band which is strongly dominating the absorption near 6620 cm^{-1} is missing in the CDS line list because the corresponding parameters of the $\Delta P=9$ effective dipole moment were not determined prior to the present work.

It is worth mentioning that the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line list provided in the HITRAN2008 [16] or GEISA [27] databases in our region is essentially identical to the CDS line list and then presents similar deficiencies.

Fig. 9 shows an overview of the spectrum of natural carbon dioxide as provided in the HITRAN2008 database. On this plot, we have superimposed the CRDS line list for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ with intensities scaled according to the HITRAN

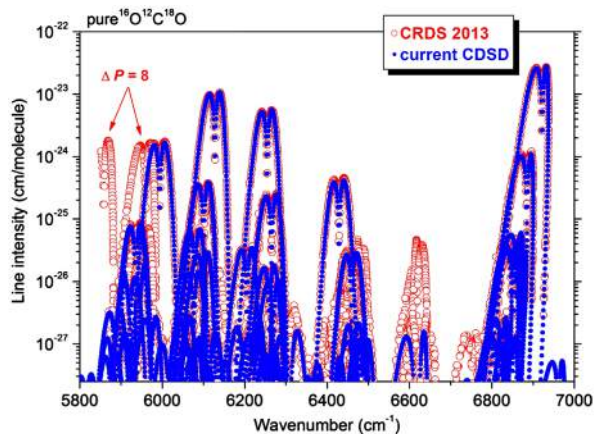


Fig. 8. Overview comparison between the CRDS line list of (pure) $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and the calculated list included in the present version of the Carbon Dioxide Spectroscopic Databank, between 5800 and 7000 cm^{-1} . Note the missing $\Delta P=8$ and 11121-00001 bands near 5900 and 6620 cm^{-1} , respectively.

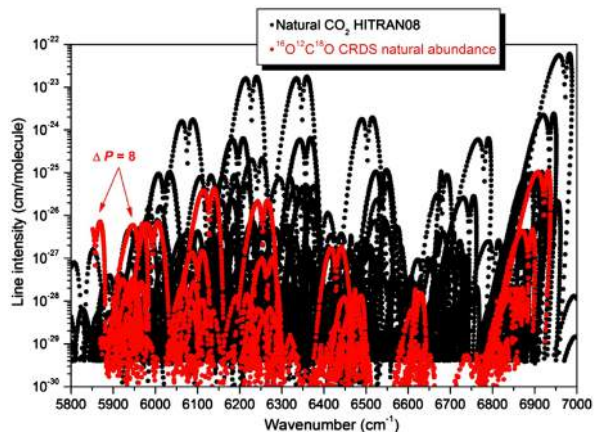


Fig. 9. Overview spectrum of carbon dioxide as provided in the HITRAN2008 database (black circles) between 5800 and 7000 cm^{-1} . The CRDS line list of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (in “natural” abundance) is superimposed (red circles). Note the importance of the $\Delta P=8$ bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ which are missing in the HITRAN2008 list near 5900 cm^{-1} . (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

abundance value (3.947×10^{-3}). A major result of the present study is that, in spite of a very weak relative abundance, the $\Delta P=8$ bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ dominate the absorption in the $1.7\text{ }\mu\text{m}$ transparency window. This finding is of importance because this CO_2 transparency window is largely used for the analysis of Venus spectra [28].

6. Global fitting of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions

Accurate theoretical predictions of the line parameters (positions, intensities) are a necessary premise for an analysis and assignment of congested multi-isotopologue spectra of CO_2 . Most accurate models based on potential energy surfaces available currently were able to reproduce experimental energy levels of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ with a RMS error

0.016 cm⁻¹ and band centers G_v of other isotopologues with a *RMS* error 0.1–0.2 cm⁻¹ [29]. On the other hand, the EH approach [23,24] reproduces measured line positions of CO₂ isotopologues with a *RMS* error of 0.001–0.01 cm⁻¹.

In 2001, we published a global weighted fit of the ¹⁶O¹²C¹⁸O line positions [22]. More than 6600 measured values belonging to 72 bands were collected from the literature [21,30–43] and used to derive 73 parameters of a reduced EH. The dimensionless weighted standard deviation of the fit, χ , was 2.15 and the *RMS* deviation was 0.00134 cm⁻¹. Since that time a number of new laboratory measurements were performed [1–5,18–20,44–47]. The fitted EH model was systematically used to find and assign the new ¹⁶O¹²C¹⁸O bands reported in the majority of the above cited papers, in particular in Venus atmosphere [48,49]. The obtained EH model was used to calculate the line positions included into current version of the CDS-296 databank [10]. In this paper, we present a new global fit of ¹⁶O¹²C¹⁸O line positions. The EH structure and details of the GIP computer code which was used to fit the EH parameters to measured line positions are given in Refs. [23,24].

6.1. Input data file

The input file of measured line positions consists of data used in the previous fit [21,30–43], data from Refs. [1–5, 18–20, 44–47], previous measurements [50–53] which were not included in the previous fit and data from this work (TW). The total number of entries in the data file is over 27,000 (compared to about 6600 in Ref. [22]). The data cover the 0.7–12677 cm⁻¹ spectral range. The maximal values of the vibrational normal mode excitations are 5, 4 and 10 for the symmetric stretching mode ν_1 , the double degenerate bending mode ν_2 and the asymmetric stretching mode ν_3 , respectively. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 118.

Most sources of FTS and CRDS data report *RMS* errors for unperturbed bands resulting from polynomial fits of the G_v , B_v , H_v , etc. spectroscopic constants (Eq. (2)) to the measured wavenumbers of a given band. These *RMS* values give us estimates of the experimental uncertainty of the line positions. They were used as measurement uncertainties in the input data file. In particular, data from TW were assigned uncertainties resulting from band-by-band fits presented in Section 4.

For the perturbed bands, the polynomial fit fails. For such bands we used a guessed value for the measurement uncertainties based on the quality of the spectra and experimental setup. However, for the accurate microwave [42,50], laser heterodyne [37] and for FTS data of Refs. [38,39], the individual measurement uncertainties reported for each transition were used for the weighting. All transitions in the data file were given weights inversely proportional to the measurement uncertainties squared.

6.2. RITZ fit

The input data file was critically analyzed in order to verify its internal consistency and clean it from

misassignments and wrongly reported or badly measured data. This approach is similar to that used by the water IUPAC group to test rotational-vibrational wavenumbers of H₂O (see e.g. [54]). RITZ computer code was used to perform this test. The details can be found in Ref. [22].

Table 4 summarizes the results of the internal consistency test of the input data. In the first column, the sources of the input data are presented. A given reference may be attached to several sources according to the sets of spectra analyzed or several references may be combined into one source if they analyze the same sets of spectra. The second column indicates the type of gas samples used, the third column lists isotopologues found in the samples, and the fourth column specifies the experimental technique. Statistically significant wavenumber correction factors found from the RITZ analysis of the most abundant isotopologues are given in the fifth column. The *RMS* errors for each source resulting from the Ritz fit are listed under the name RMS_{RITZ} . The four last rows of the table contain number of input line positions, number of energy levels used to fit line positions, *RMS* of the residuals in units of 10⁻³ cm⁻¹, and the weighted dimensionless standard deviation χ of the fit (as defined for instance in Ref. [7]). The achieved χ value, 1.47, indicates that the used dataset of measured line positions is, in general, consistent with measurement uncertainties.

6.3. EH fit

The cleaned data file of line positions multiplied by the correction factors listed in Table 4 was used as input data for the EH fit. In our previous global fit [22], the EH derived by Chedin [55] up to the 4th-order terms and extended up to the 6th-order terms in the Amat–Nielsen ordering scheme [24] was used. In order to start fitting process, an initial set of EH parameters is needed. In Ref. [22], this set was derived from the values reported in Ref. [55]. However, since the EH of Ref. [55] was expanded up to the 4th order, all 5th and 6th order parameters were initially set to 0. In this work, the initial set of parameters was obtained using the recently developed isotopic extrapolation approach [56]. This set reproduces the line positions from the cleaned data file with an *RMS* of 0.0035 cm⁻¹ and is an excellent starting point for the fit. The nonlinear least squares fit of the EH parameters was performed with the GIP computer code [24]. During the fitting process, 99 parameters were varied. In order to fit the 000(V_3)1–000(V_3 –1)1 (V_3 =1–10) bands with the accuracy compatible with measurement uncertainties [33], two 8th order diagonal terms had to be fitted, namely $w_{33333}(V_3+1/2)^5$ and $w_{23333}(V_2+1)(V_3+1/2)^4$. The resulting weighted dimensionless standard deviation of the fit is 1.98 and the *RMS* of the residuals is 0.00135 cm⁻¹. The fitted EH parameters and their standard errors are given as Supplementary Material. The *RMS* of the residuals for each source is given in the last column of Table 4 (RMS_{GIP}). It is necessary to emphasize that $RMS_{GIP} > RMS_{RITZ}$ for all sources. This is understandable as RMS_{GIP} accounts not only for the consistency of the input data as RMS_{RITZ} does, but also for limitations of the EH model. In most cases RMS_{GIP} and RMS_{RITZ} are close indicating that the fitted EH

Table 4
Experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit} ^c	N_{excl} ^d	$F_{min}-F_{max}$ (cm ⁻¹) ^e	$\Delta_{min}-\Delta_{max}$ ^f (10 ⁻³ cm ⁻¹)	RMS_{Ritz} (10 ⁻³ cm ⁻¹)	RMS_{CIP} (10 ⁻³ cm ⁻¹)
Bradley et al. [37]			HET	1.0 ^h	105	0	931.7–1094.4	1.3e-4–1.2e-3	< 0.01	0.001
Paso et al. [31]	Natural	1–4	FTS	0.99999892 ⁱ	91	0	630.1–700.2	0.8–0.9	0.95	0.97
Guelachvili [30]	Natural	1–4	FTS	0.99999981 ⁱ	81	0	2290.3–2361.9	0.15	0.10	0.11
Esplin et al. [38,39], 4.3 μm region	Natural	1–3,5–7	FTS	0.99999990 ⁱ	1068	1	2200.9–2377.6	0.2–4.9	1.23	1.56
Esplin et al. [38,39], 2.8 μm region	Natural	1,3,7	FTS	0.99999967 ⁱ	1249	2	3477.4–3721.8	0.3–3.0	0.83	1.18
Mandin [21], Venus		1–7	FTS	0.99999938 ⁱ	1443	130	3965.6–8235.8	0.4–20.0	2.43	2.55
Mandin [21], Mars		1–3	FTS	0.99999970 ⁱ	151	3	4853.5–5083.7	1.0–5.5	1.30	1.37
Bailey and Rossetti [33]	Natural	3	FTS	0.99999978	1288	0	2073.8–2372.8	0.03–0.5	0.20	1.00
Devi et al. [32] Rinsland and Benner [34]	Natural	1–3,5	FTS	1.00000001 ⁱ	642	24	1859.4–3314.0	0.09–1.7	1.02	1.23
Rinsland et al. [52]										
Guelachvili and Rao [53]	Natural	1–3	FTS	1.00000008 ⁱ	76	1	644.2–689.4	0.07–0.11	0.13	0.14
Endo et al. [50]	¹⁸ O	3	MW	1.0 ^h	5	0	2.2–5.9	1.0e-3–2.3e-3	< 0.01	0.001
Benner et al. [51]	Natural	1–5	FTS	1.00000006 ⁱ	856	50	1859.4–2659.6	0.2–5.0	1.39	1.74
Perevalov et al. [3]	Natural	1,3,4	CRDS	1.0 ⁱ	675	14	5851.8–6937.4	0.5–2.0	1.40	1.50
Gripp et al. [42]	¹⁸ O ¹⁷ O	3,4	MW	1.0 ^h	1	0	0.7	2.7e-4	< 0.01	< 0.001
Toth [35]	Natural	3 4 5	FTS	0.99999991	356	14	1212.7–1416.5	0.02–0.14	0.12	0.20
Rossetti and Bailly [41]		3	FTS	1.0	310	2	627.6–700.7	0.017–0.4	0.34	0.72
Kshirsagar et al. [43]	Natural	3	FTS	1.00000008	68	1	4593.7–4661.0	0.02–1.0	0.20	0.21
Christensen et al. [44]	Natural	2,3	TDLS	1.00000020	3	0	4878.9–4881.7	0.4	0.67	0.70
Majcherova et al. [1]	Natural	1,3,4	CRDS	1.0 ⁱ	645	95	6132.7–6641.9	0.8–2.2	1.84	1.98
Perevalov et al. [2]	Natural	1–6	CRDS	1.0 ⁱ	498	10	5957.5–6832.7	0.4–2.0	1.57	1.71
Wang et al. [20]	¹⁸ O	3,7	FTS	1.00000004	3206	201	3816.9–8236.0	0.12–1.6	1.10	1.40
Toth et al. [18]	¹⁸ O	3, 7, 8	FTS	1.0	1571	10	2458.7–6937.0	0.06–0.28	0.13	0.31
Song et al. [5]	Natural	1, 3, 4	CRDS	1.00000010 ⁱ	362	3	7128.2–7650.2	0.47–0.87	0.85	1.37
Kassi et al. [4]	Natural	1, 3, 4	CRDS	1.00000010 ⁱ	370	5	7123.0–7650.2	0.6–1.0	1.05	1.83
Pan et al. [46]	¹⁸ O	3, 4, 7, 9	CRDS	1.0	128	4	12504–12677	1.0	1.25	2.97
Jolma [36]	¹³ C	2, 3, 5, 6	FTS	0.99999992 ⁱ	91	0	632.9–696.3	0.11–0.17	0.21	0.24
Jacquemart et al. [45]	¹⁸ O ¹⁷ O	1, 3, 4, 6–9	FTS	1.0 ⁱ	448	2	2019.9–5067.0	0.04–1.0	0.10	0.15
Lyulin et al. [19]	¹⁸ O ¹⁷ O	3–12	FTS	1.0 ⁱ	3132	249	1865.0–6937.4	0.19–1.2	0.57	0.75
Borkov et al. [47]	¹⁸ O ¹⁷ O	1–12	FTS	1.0 ⁱ	742	3	3494.3–4662.1	0.8	0.41	0.63
This work	¹⁸ O	3	CRDS	1.0	5817	612 ^g	5851.8–6937.4	0.25–1.0	0.52	1.10
Number of input data									25,091	25,297
Number of energy levels/number of the EH parameters									6579	99
RMS of residuals (10 ⁻³ cm ⁻¹)									1.20	1.35
Weighted dimensionless standard deviation χ									1.47	1.98

^a Isotopologue indices according to HITRAN notation: 1–¹²C¹⁶O₂; 2–¹³C¹⁶O₂, etc.

^b HET–laser heterodyne measurements; FTS–Fourier transform spectroscopy; MW–microwave measurements; TDLS–tunable diode laser spectroscopy; CRDS–cavity ring down spectroscopy.

^c N_{fit} –number of lines of a given source included into the fit.

^d N_{excl} –number of lines of a given source excluded from the fit.

^e F_{min} and F_{max} –minimal and maximal values of the wavenumbers in a given source.

^f Δ_{min} and Δ_{max} –minimal and maximal values of the measurement uncertainties for a given source.

^g Including 202 lines of the 31112–01101 band and 32 lines of the 41113–11102 band excluded from the EH fit because they are affected by strong interpolyad resonance interactions (see Text).

^h Correction factor was fixed to 1.0.

ⁱ Correction factor was determined from Ritz check of the most abundant isotopologue of a sample.

model is in general adequate to the input data. The ($\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{EH}}$) residuals together with measurement uncertainties are plotted in Fig. 10.

All the residuals are within $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$ and are spread around zero in a random way. The residual values are proportional to the measurement uncertainties for most of the cases.

In Section 4, the interpolyad anharmonic resonance interaction between the 31112 and 51105 vibrational states, previously identified in Ref. [3] was discussed. The used polyad model of effective Hamiltonian does not take into account this kind of resonance interactions. In consequence, 202 of the 301 line positions of the 31112-01101 band were excluded from the EH fit and the obtained residuals reach values of 0.1 cm^{-1} (Fig. 11). Due to this interaction a set 15 extra lines of the weak 51105-01101 band were detected in the CRDS spectra (Fig. 7).

Another less pronounced interpolyad anharmonic resonance interaction affects the 41113 and 61106 states, which belong to the polyads 12 and 13, respectively. They are

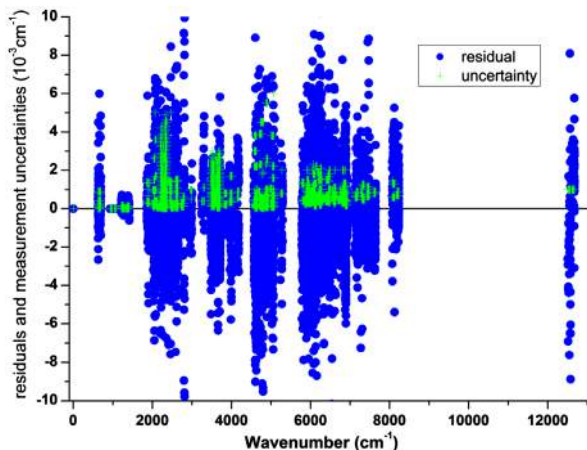


Fig. 10. Residuals and measurement uncertainties of the line positions used as input data for the fit of the EH parameters.

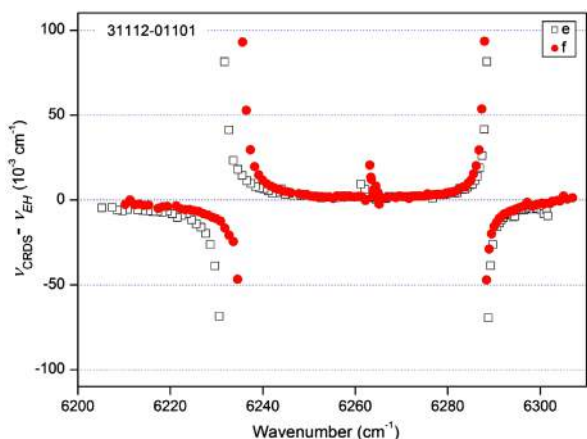


Fig. 11. Residuals between the measured and EH calculated values of the 31112-01101 line positions affected by an interpolyad resonance interaction and excluded from the fit of the EH parameters.

mutually perturbed by the same type of anharmonic resonance interaction: $\Delta V_1=2$, $\Delta V_2=0$ and $\Delta V_3=-1$. Energy level crossing occurs at $J=41$ and 37 for the e and f substates, respectively. The perturbed lines of these bands were excluded from the fit of the EH parameters in the vicinity of the level crossings. An inspection of the residuals and analysis of the energy level values revealed another interpolyad interaction between the 30013 and 50006 states, belonging to the polyads 9 and 10, respectively. This interaction is rather weak, but influences strongly the intensity pattern of the 50006-00001 band (see next section). Since the residuals for both 30013-00001 and 50006-00001 bands are reasonably small, both bands were kept in the fit. Note that the strength of this interpolyad interaction and range of observations are such that the perturbation did not prevent to fit the line positions using the usual polynomial expression for the isolated bands (Table 2).

7. Fitting of the line intensities

The spectrum region under study is covered by three series of transitions: $\Delta P=8$, 9 and 10. Previous intensity measurements in this region were reported only in two papers [5,18]. Toth et al. [18] used the McMath–Pierce Fourier transform spectrometer and an ^{18}O enriched sample to measure intensities of 21 bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the $2200\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$ region. Three of them, namely 00031-00001, 30012-00001, and 30013-00001 fall in the region under study. All these bands belong to the $\Delta P=9$ series. The total number of measured line intensities was 175. In Ref. [5], we analysed CW-CRDS spectra of natural CO_2 and reported 96 line intensities of the 20021-00001 and 20022-00001 bands belonging to the $\Delta P=10$ series.

Line intensities measured in this work were augmented with data from Refs. [5,18] and divided into three data files for the $\Delta P=8$, 9 and 10 series. The following values were adopted for the uncertainties of the line intensities measured in this work: 3% was set for the intensities larger than $10^{-26} \text{ cm/molecule}$, 7% for the intensities in the interval $10^{-27}\text{--}10^{-26} \text{ cm/molecule}$ and 20% for the line intensities smaller than $10^{-27} \text{ cm/molecule}$. The uncertainties for the measurements from Ref. [5] were set to 3% and 6% for the intensities above and below $10^{-28} \text{ cm/molecule}$. Finally, the individual uncertainties for the measurements from Ref. [18] were used.

These data files were used as input data in the least squares fits of the EDM parameters. The EDM model is presented in Refs. [23,58,59]. The computer code used to fit the EDM parameters is described in Ref. [57]. Within the framework of the polyad model of effective Hamiltonian, all the bands are distributed between the series of transitions assigned by ΔP . The intensities of the lines of a given series are described by its own set of effective dipole moment parameters.

The purpose of the fit is to minimize the value of the dimensionless standard deviation, χ , defined as

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{\text{obs}} - S_i^{\text{calc}})/\delta_i)^2}{N-n}}, \quad (3)$$

where S_i^{obs} and S_i^{calc} are, respectively, observed and calculated values of the intensity for the i th line, $\delta_i = S_i^{obs} \sigma_i / 100\%$ is the absolute measurement error of i th line and σ_i the measurement error in percent, N is the number of fitted line intensities, and n is the number of adjusted parameters.

It is more convenient, however, to use the value of RMS deviation defined according to the equation

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc}) / S_i^{obs})^2}{N}} \times 100\% \quad (4)$$

in order to characterize the quality of a fit because of the lack of information on true experimental uncertainties of the line intensity measurements. The third statistical characteristic is the value of the mean residual (MR) for a

band, defined according to the equation

$$MR = \frac{\sum_{i=1}^N (S_i^{obs} - S_i^{calc}) / S_i^{obs}}{N} \times 100\%, \quad (5)$$

where N is the number of the fitted line intensities for a given band. A necessary condition for an ideally fitted band is $MR=0$. A large positive or negative value of MR means that either the calculated line intensities deviate systematically from the observed ones or the fitted data contain outliers.

Experimental data and results of the fits are summarized in Table 5. The sources of the measured data and the measurement uncertainties are given in the second and third columns, respectively. The dimensionless weighted standard deviations χ of the fits presented in this table for

Table 5
Experimental input data and results of the global line intensity fits.

ΔP	Reference	Accuracy (%)	N_{fit}^a	N_{exc}^b	χ	RMS (%) ^c
8	This work	3.0–20.0	467	88	1.18	11.1
9	This work	3.0–20.0	5415	195	1.14	15.2
	Toth et al. [18]	2.5–10.7	163	12		3.2
10	This work	7.0–20.0	201	52	1.20	14.8
	Song et al. [5]	2.0–6.0	76	20		7.0

^a N_{fit} —number of lines of a given source included into the fits.

^b N_{exc} —number of lines of a given source excluded from the fit.

^c RMS—root mean squares of residuals for a given source.

Table 6
Effective dipole moment parameters.

Parameter	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	ΔI_2	Value ^a	Order
$\Delta P=8$						
M	1	0	2	0	−0.20058 (28)	10^{-3}
κ_2	1	0	2	0	−0.106 (28)	10^{-1}
M	0	2	2	0	0.871 (13)	10^{-5}
$\Delta P=9$						
M	3	0	1	0	−0.26221 (19)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	−0.162 (15)	10^{-1}
κ_2	3	0	1	0	−0.823 (77)	10^{-2}
b_j	3	0	1	0	0.227 (16)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.24098 (71)	10^{-4}
M	1	4	1	0	−0.1173 (20)	10^{-5}
M	0	6	1	0	0.341 (31)	10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30508 (22)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	−0.180 (27)	
κ_2	0	0	3	0	0.202 (10)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.22292 (32)	10^{-4}
b_j	1	1	2	1	0.3925 (86)	10^{-2}
M	0	3	2	1	−0.1018 (11)	10^{-5}
b_j	0	3	2	1	0.1266 (60)	10^{-1}
M	2	−1	2	1	0.175 (20)	10^{-5}
b_j	2	−1	2	1	0.326 (70)	10^{-1}
M	0	4	1	1	−0.782 (65)	10^{-6}
b_j	0	4	1	1	0.68 (26)	10^{-2}
$\Delta P=10$						
M	2	0	2	0	−0.19407 (76)	10^{-4}
M	1	2	2	0	0.2057 (78)	10^{-5}
M	5	0	0	0	−0.15399 (65)	10^{-5}
M	4	2	0	0	0.1317 (87)	10^{-6}

^a The parameters M are given in Debye while the κ_i and b_j parameters are dimensionless. Only relative signs of the M parameters within a given series of transitions are determined. The numbers in parentheses correspond to one standard deviation in units of the last quoted digit.

Table 7
Band by band statistics of the intensity fits.

Reference	Band	Σ (cm/molecule)	N	J_{min} J_{max}	ν_{min} ν_{max} (cm ⁻¹)	S_{min} S_{max} (cm/molecule)	MR (%)	RMS (%)	res_{max} (%)
$\Delta P=8$									
TW	10021-00001	4.05E-23	123	0 67	5886.6 5984.2	1.03E-27 7.85E-25	-0.3	4.1	21.1
TW	10022-00001	2.67E-23	73	0 70	5851.8 5881.1	1.31E-27 8.62E-25	-0.1	3.6	18.4
TW	11121-01101	2.71E-24	165	2 56	5900.8 5980.1	2.19E-28 3.37E-26	-0.7	8.2	39.3
TW	20022-10002	8.12E-26	51	0 52	5872.6 5933.0	1.35E-28 2.95E-27	3.6	13.9	54.7
TW	20021-10001	4.85E-26	43	2 48	5902.4 5960.8	1.47E-28 1.95E-27	0.6	16.1	51.9
TW	12221-02201	5.17E-27	12	2 39	5911.5 5967.5	1.97E-28 7.89E-28	7.6	43.4	69.4
$\Delta P=9$									
Toth et al. [18]	00031-00001	1.02E-21	58	0 44	6873.4 6937.0	2.67E-24 2.83E-23	-1.0	2.7	7.0
TW	00031-00001	6.94E-22	159	0 85	6797.9 6937.4	2.24E-28 1.29E-23	-0.1	4.3	20.4
Toth et al. [18]	30013-00001	4.32E-22	57	2 45	6090.5 6153.2	1.33E-24 1.08E-23	0.8	2.7	7.8
TW	30013-00001	2.65E-22	148	0 83	6042.8 6162.5	1.69E-28 5.06E-24	-1.2	6.6	53.3
Toth et al. [18]	30012-00001	1.94E-22	48	1 41	6223.6 6279.9	1.12E-24 5.89E-24	0.6	4.2	9.2
TW	30012-00001	1.38E-22	143	0 83	6183.5 6297.0	1.05E-28 2.62E-24	0.2	4.3	23.5
TW	01131-01101	5.58E-23	253	1 78	6775.9 6900.5	7.45E-29 5.72E-25	1.5	9.2	51.2
TW	30014-00001	4.49E-23	130	0 71	5939.3 6034.8	1.07E-27 8.26E-25	-0.4	3.8	27.5
TW	31113-01101	1.79E-23	259	1 74	6039.8 6134.7	7.97E-29 1.77E-25	0.6	9.7	67.7
TW	30011-00001	1.12E-23	128	0 71	6370.8 6472.5	1.09E-28 2.18E-25	-0.4	5.3	23.8
TW	31112-01101	1.10E-23	253	1 76	6205.2 6307.0	2.15E-29 1.21E-25	-1.1	12.1	78.9
TW	31114-01101	3.83E-24	214	1 63	5884.0 5974.6	7.67E-29 4.15E-26	-0.7	9.4	52.9
TW	02231-02201	1.93E-24	171	2 61	6771.9 6863.7	1.17E-28 2.34E-26	0.9	6.9	26.4
TW	31111-01101	1.51E-24	231	1 67	6408.9 6501.5	3.14E-29 1.67E-26	2.5	12.3	76.3
TW	40014-10002	1.48E-24	96	0 63	6027.5 6111.5	2.20E-28 3.45E-26	0.5	11.1	70.1
TW	11121-00001	1.28E-24	174	0 70	6573.8 6643.8	2.07E-29 2.21E-26	1.6	8.6	63.0
TW	11122-00001	1.21E-24	166	1 63	6426.1 6500.6	2.22E-26 1.21E-24	0.7	9.0	44.5
TW	10032-10002	1.14E-24	88	1 66	6776.1 6876.3	3.73E-29 2.43E-26	2.7	10.3	49.6
TW	10031-10001	7.67E-25	101	0 64	6771.9 6869.5	7.56E-29 1.61E-26	-4.6	9.8	47.2
TW	40013-10002	6.25E-25	79	0 58	6152.2 6235.8	1.53E-28 1.73E-26	-0.1	9.5	44.3
TW	32213-02201	6.17E-25	201	2 60	6031.0 6109.5	5.65E-29 6.62E-27	-2.0	10.4	37.4
TW	40013-10001	5.31E-25	82	0 58	6042.9 6127.7	1.65E-28 1.27E-26	-0.3	11.5	69.5
TW	32212-02201	3.91E-25	154	2 56	6223.8 6302.0	3.39E-29 5.09E-27	3.1	13.5	51.2
TW	40012-10001	3.52E-25	89	0 58	6209.8 6293.9	1.16E-28 8.19E-27	1.2	11.1	40.8
TW	40015-10002	2.19E-25	67	0 54	5885.2 5957.4	2.05E-28 6.01E-27	-0.9	9.2	31.2
TW	50003-01101	2.13E-25	58	7 50	5895.5 5967.6	1.80E-28 1.09E-26	-3.0	13.4	44.9
TW	12221-01101	8.50E-26	201	1 55	6569.1 6635.8	1.08E-29 1.09E-27	0.8	17.8	64.9
TW	32214-02201	8.38E-26	73	2 44	5869.1 5913.7	2.18E-28 2.19E-27	-2.2	13.4	40.9
TW	03331-03301	7.17E-26	134	4 53	6748.7 6827.0	2.55E-29 1.10E-27	1.3	15.9	51.2
TW	12222-01101	7.07E-26	176	1 55	6396.8 6463.1	1.38E-29 9.31E-28	2.7	22.3	77.1
TW	41114-11102	7.02E-26	84	2 51	6024.1 6083.2	5.53E-29 1.34E-27	-0.5	19.9	67.7
TW	11132-11102	6.41E-26	90	4 52	6763.3 6839.6	2.12E-29 1.35E-27	4.3	23.4	76.3
TW	32211-02201	5.69E-26	135	2 49	6450.9 6516.2	5.35E-29 9.85E-28	1.7	20.5	65.8
TW	40011-10001	4.34E-26	63	0 47	6428.0 6496.3	7.82E-29 1.23E-27	5.4	16.4	62.2
TW	40014-10001	4.01E-26	46	5 48	5936.4 5999.0	1.69E-28 1.48E-27	0.1	19.9	44.3
TW	20021-01101	3.63E-26	83	1 55	6613.5 6664.8	1.77E-29 1.14E-27	-6.3	22.2	74.7
TW	20023-01101	3.48E-26	85	2 55	6364.3 6417.4	3.10E-29 9.33E-28	0.9	22.9	76.9
TW	22212-00001	3.13E-26	47	14 73	6161.3 6255.7	3.73E-29 1.54E-27	-3.2	18.8	44.4
TW	41113-11102	2.55E-26	52	6 37	6202.1 6244.8	1.95E-28 7.59E-28	-6.2	18.8	51.0
TW	11131-11101	2.38E-26	64	2 46	6765.1 6831.4	6.70E-29 8.11E-28	-7.3	26.4	79.6
TW	10032-10001	2.34E-26	68	0 52	6692.4 6769.2	1.77E-29 7.00E-28	12.0	20.5	59.9
TW	41101-00001	2.02E-26	42	9 49	6276.4 6344.0	7.31E-29 9.60E-28	-1.6	20.6	50.6
TW	42202-01101	1.78E-26	41	9 40	6082.6 6140.2	1.38E-28 7.98E-28	-9.0	20.1	77.6
TW	22213-00001	1.59E-26	32	20 50	5994.6 6063.0	2.28E-28 9.77E-28	-7.0	29.2	75.6
TW	41112-11101	1.37E-26	56	6 43	6238.3 6287.7	6.00E-29 5.33E-28	-7.1	30.9	78.4
TW	00041-00011	1.23E-26	27	6 42	6802.5 6861.0	1.24E-28 9.06E-28	-2.7	21.1	41.9
TW	41113-11101	1.23E-26	36	4 35	6044.8 6095.1	1.52E-28 6.33E-28	-1.0	21.5	65.2
TW	22211-00001	8.14E-27	39	19 65	6365.1 6448.2	5.08E-29 4.33E-28	2.0	17.2	44.1
TW	41103-00001	6.82E-27	15	14 42	5899.2 5918.1	2.42E-28 7.39E-28	9.0	26.2	39.2
TW	40012-10002	4.59E-27	37	1 44	6336.1 6394.4	2.26E-29 2.78E-28	5.5	24.8	60.7
TW	41115-11102	3.48E-27	11	10 31	5883.7 5896.5	2.07E-28 4.48E-28	0.5	27.0	51.8
TW	21122-02201	3.34E-27	18	9 27	6463.6 6501.0	3.71E-29 4.03E-28	2.6	26.5	64.2
TW	13321-02201	2.37E-27	55	2 40	6591.1 6616.7	2.40E-29 8.91E-29	6.4	21.2	55.5
TW	40011-10002	2.12E-27	37	1 40	6540.1 6597.5	1.71E-29 1.07E-28	-10.3	24.4	63.9
TW	21121-10001	1.48E-27	35	8 51	6588.4 6627.5	1.15E-29 7.82E-29	-1.7	40.5	73.2
TW	21123-10002	1.42E-27	16	5 25	6398.4 6415.7	3.07E-29 1.25E-28	-1.7	17.7	43.6
TW	04431-04401	1.15E-27	33	11 33	6744.8 6789.4	2.03E-29 6.32E-29	8.2	27.1	57.2
TW	21122-10002	7.32E-28	19	3 19	6542.7 6563.9	1.04E-29 8.15E-29	-1.4	26.9	63.4
TW	12232-12202	7.04E-28	21	8 32	6755.5 6780.2	2.48E-29 4.31E-29	-13.0	22.4	42.8
$\Delta P=10$									
TW	50004-00001	1.55E-25	77	0 61	6392.0 6480.9	1.79E-29 4.41E-27	-1.3	11.2	46.8

Table 7 (continued)

Reference	Band	Σ (cm/molecule)	N	$J_{min} J_{max}$	$\nu_{min} \nu_{max}$ (cm ⁻¹)	$S_{min} S_{max}$ (cm/molecule)	MR (%)	RMS (%)	res_{max} (%)
TW	50005-00001	5.02E-26	56	0 54	6271.5 6344.3	5.74E-29 1.96E-27	-0.8	13.0	55.2
TW	50003-00001	3.56E-26	68	1 51	6558.1 6633.1	2.49E-29 1.18E-27	-2.6	19.1	70.0
Song et al. [5]	20022-00001	6.96E-27	55	0 43	7128.2 7190.9	1.84E-29 2.15E-28	0.3	5.4	15.8
Song et al. [5]	20021-00001	7.33E-28	21	3 35	7272.0 7321.6	1.84E-29 4.91E-29	1.1	10.1	19.8

Notes: For each fitted band, we give the corresponding reference [5,18], this work (TW)), the integrated intensity, Σ (sum of the measured intensities), the number of fitted lines N , the J range (J_{min} – J_{max}), the wavenumber range (ν_{min} – ν_{max}), the intensity range (S_{min} – S_{max}), the values of the mean residual MR (Eq. (5)), the RMS deviation (Eq. (4)), and the module of the biggest residual. Note that the intensity values are consistent with the sample composition of each of the experimental report (48.47% of ¹⁶O¹²C¹⁸O in the present work). The bands within each series are ordered in descending order with respect to the integrated band intensity.

all series of transitions are close to unity. It does mean that the residuals are close to the measurement uncertainties.

The fitted EDM parameters are given in Table 6. The meaning of the parameters can be found in Ref. [57]. The meaning of the parallel bands ($\Delta l_2=0$) of the $\Delta P=8$ series is determined mainly by the M_{102} parameter. In the case of $\Delta P=9$ series, the leading contributions to the line intensities of the parallel and perpendicular bands are due to the M_{003} and M_{301} parameters and due to the M_{112} parameter, respectively. The line intensities of the $\Delta P=10$ series are determined mainly by the M_{202} and M_{500} parameters.

Band by band statistics of the intensity fits is presented in Table 7.

It was found that the 50006-00001 band belonging to the $\Delta P=10$ series cannot be fitted together with other $\Delta P=10$ bands. The reason is that the 50006 upper state belonging to the $P=10$ polyad is perturbed by the 30013 state belonging to the $P=9$ polyad. Since our EH model cannot account for this interpolyad interaction, the obtained eigenvectors of the 50006 state could not be used for the modeling of the measured intensities. As a result, our fitted EDM parameters strongly underestimate intensities of the 50006-00001 band.

8. Conclusion

A significant amount of new observations was obtained for ¹⁶O¹²C¹⁸O from the analysis the CRDS spectrum of highly ¹⁸O enriched carbon dioxide between 5851 and 6990 cm⁻¹. 71 bands belonging to the $\Delta P=8, 9$ and 10 series were rovibrationally assigned on the basis of the predictions of the effective operator model, while only 25 of them were previously reported in the literature in the studied region. A few resonance interactions were identified. They include a strong interpolyad anharmonic interaction between the 31112 ($P=10$) and 51105 ($P=11$) states which induces the appearance of 15 extra lines of the 51105-01101 hot band.

The large sets of newly measured line positions and line intensities were gathered with data collected from the literature in order to improve the global modeling of the ¹⁶O¹²C¹⁸O spectrum: the set of the effective Hamiltonian parameters was refined and the effective dipole moment parameters of the $\Delta P=8, 9$ and 10 series of transitions were derived. The fitted EH model has absorbed a lot of new experimental information (see Figs. 5 and 10) and will be used to generate a new version of the CDSO databank for

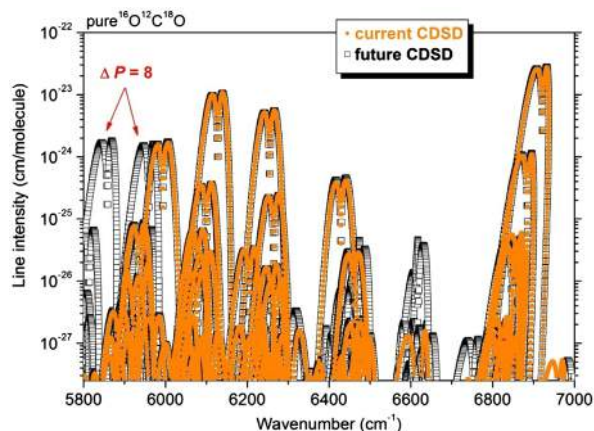


Fig. 12. Comparison of the current and the future versions of the CDSO-296 databank in the 5800–7000 cm⁻¹ spectral region.

atmospheric, planetary (Venus, Mars) and high temperature applications.

A comparison of the current and future CDSO lists for ¹⁶O¹²C¹⁸O is presented in Fig. 12. A major improvement of the CO₂ spectroscopic databases resulting of the present measurements will be the inclusion of the $\Delta P=8$ bands of ¹⁶O¹²C¹⁸O near 5900 cm⁻¹ which are absent in the current version of the CDSO, HITRAN and GEISA lists but dominate the absorption of natural carbon dioxide in the important 1.70 μ m transparency window. We note nevertheless that interpolyad anharmonic interactions which are not included in the effective Hamiltonian model used to generate CDSO, lead in a few cases to large deviations between the CDSO calculated spectrum and the observations. For instance, large deviations (up to 0.1 cm⁻¹) are observed for the levels of the 31112 state ($P=10$) in anharmonic interaction with the 51105 ($P=11$) states and intensity values of the 50006-00001 band is predicted several orders of magnitude weaker than measured.

Acknowledgments

The support of the Laboratoire International Associé SAMIA between CNRS (France) and RAS (Russia) is acknowledged. E.V. Karlovets thanks the Embassy of France in Moscow for providing her with Ph.D. grant.

Appendix A. Supplementary materials

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.05.019>.

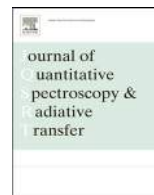
References

- [1] Majcherova Z, Macko P, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, et al. High-sensitivity CW-cavity ringdown spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2005;230:1–21.
- [2] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2006;238:241–55.
- [3] Perevalov BV, Kassi S, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : line positions analysis and critical review of the current databases. *J Mol Spectrosc* 2008;252:143–59.
- [4] Kassi S, Song K-F, Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (I): line positions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:1801–14.
- [5] Song K-F, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI, Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (II): new observations and line intensities modeling. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;111:332–44.
- [6] Perevalov BV, Campargue A, Gao B, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region. *J Mol Spectrosc* 2008;252:190–7.
- [7] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region. *J Mol Spectrosc* 2007;241:90–100.
- [8] Perevalov BV, Deleporte T, Liu AW, Kassi S, Campargue A, Vander Auwera J, et al. Global modeling of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities from CW-CRDS and FTS measurements in the 1.6 and 2.0 μm regions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:2009–26.
- [9] Perevalov BV, Perevalov VI, Campargue A. A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}_2^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:2437–62.
- [10] Perevalov VI, Tashkun SA. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications. In: Proceedings of the 10th HITRAN database conference. Cambridge MA, USA; 2008. The databank is available at the site <ftp://iaa.ru/pub/CDS-2008/296>.
- [11] Wang L, Kassi S, Liu AW, Hu S, Campargue A. The 1.58 μm transparency window of methane (6165–6750 cm^{-1}): empirical line list and temperature dependence between 80 K and 296 K. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2011;112:937–51.
- [12] Campargue A, Barbe A, De Backer-Barilly MR, Tyuterev VIG, Kassi S. The near infrared spectrum of ozone by CW-cavity ring down spectroscopy between 5850 and 7000 cm^{-1} : new observations and exhaustive review. *Phys Chem Chem Phys* 2008;10:2925–46.
- [13] Mikhailenko S, Kassi S, Wang L, Campargue A. The absorption spectrum of water in the 1.25 μm transparency window (7408–7920 cm^{-1}). *J Mol Spectrosc* 2011;269:92–103.
- [14] Campargue A, Kassi S, Pachucki K, Komasa J. The absorption spectrum of H₂: CRDS measurements of the (2–0) band, review of the literature data and accurate ab initio line list up to 35000 cm^{-1} . *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:802–15.
- [15] Kassi S, Campargue A. Cavity Ring Down spectroscopy with 5×10^{-13} cm^{-1} sensitivity. *J Chem Phys* 2012;137:234201.
- [16] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, Birk M, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:533–72.
- [17] Liu A, Naumenko O, Kassi S, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS of ^{18}O enriched water near 1.6 μm . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:1781–800.
- [18] Toth RA, Miller CE, Brown LR, Devi VM, Benner DC. Line positions and strengths of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and 7000 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2007;243:43–61.
- [19] Lyulin OM, Karlovets EV, Jacquemart D, Lu Y, Liu AW, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700–8300 cm^{-1} wavenumber region. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:2167–81.
- [20] Wang L, Perevalov VI, Tashkun SA, Song K-F, Hu S-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800–8500 cm^{-1} region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. *J Mol Spectrosc* 2008;247:64–75.
- [21] Mandin JY. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm . *J Mol Spectrosc* 1977;67:304–21.
- [22] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo J-L. Global fittings of the vibrational-rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 2001;210:137–45.
- [23] Teffo JL, Sulakshina ON, Perevalov VI. Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1992;156:48–64.
- [24] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Rothman LS, Tyuterev VIG. Global fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1998;60:785–801.
- [25] Rothman LS, Hawkins RL, Wattson RB, Gamache RR. Energy-levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon-dioxide bands. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1992;48:537–66.
- [26] Herman M, Liévin J, Vander Auwera J, Campargue C. Global and accurate vibration Hamiltonians from high-resolution molecular spectroscopy. *Adv Chem Phys* 1999;108:1–431.
- [27] Jacquinet-Husson N, Crepeau L, Armante R, Boutammine C, Chedin A, Scott NA, et al. The 2009 edition of the GEISA spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2011;112:2395–445.
- [28] Taylor FW, Crisp D, Bézard B. In: Bougher SW, Hunten DM, Phillips RJ, editors. Venus II: geology, geophysics, atmosphere, and solar wind measurements. University of Arizona Press; 1997. p. 325–51.
- [29] Huang X, Schwenke DW, Tashkun S, Lee TJ. An isotopic-independent highly-accurate potential energy surface for CO_2 isotopologues and primitive $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ IR linelists. *J Chem Phys* 2012;136:124311.
- [30] Guelachvili G. High-resolution Fourier spectra of carbon dioxide and three of its isotopic species near 4.3 μm . *J Mol Spectrosc* 1980;79:72–83.
- [31] Paso R, Kauppinen J, Anttila R. Infrared spectrum of CO_2 in the region of the bending fundamental ν_2 . *J Mol Spectrosc* 1980;79:236–53.
- [32] Devi VM, Rinsland CP, Benner DC. Absolute intensity measurements of CO_2 bands in the 2395–2680 cm^{-1} region. *Appl Opt* 1984;23:4067–75.
- [33] Bailly D, Rossetti C. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: analysis of rovibrational transitions $0\nu_2\nu_3 \rightarrow 0\nu_2(\nu_3-1)$ ($\nu_2=0$ and 1) observed in high-resolution emission spectra in the 4.5 μm region. *J Mol Spectrosc* 1984;105:331–43.
- [34] Rinsland CP, Benner DC. Absolute intensities of spectral lines in carbon dioxide bands near 2050 cm^{-1} . *Appl Opt* 1984;23:4523–8.
- [35] Toth RA. Line positions and strengths of CO_2 in the 1200–1430 cm^{-1} region. *Appl Opt* 1985;24:261–74.
- [36] Jolma K. Infrared spectrum of isotopic carbon dioxide in the region of bending fundamental ν_2 . *J Mol Spectrosc* 1985;111:211–8.
- [37] Bradley LC, Soohoo KL, Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine isotopic species. *IEEE J Quantum Electron* 1986;22:234–67.
- [38] Esplin MP, Sakai H, Rothman LS, Vanasse GA, Barowy WM, Huppi RJ. Carbon dioxide line positions in the 2.8 and 4.3 μm regions at 800 K. *AFGL-TR-0046*. 1986.
- [39] Esplin MP, Rothman LS. Spectral measurements of high temperature isotopic carbon dioxide in the 4.5 and 2.8 μm regions. *J Mol Spectrosc* 1986;116:351–63.
- [40] Benner DC, Devi VM, Rinsland CP, Ferry-Leeper PS. Absolute intensities of CO_2 lines in the 3140–3410 cm^{-1} spectral region. *Appl Opt* 1988;27:1588–97.
- [41] Rossetti C, Bailly D. XIII colloquium on high resolution molecular spectroscopy. Riccione, Italy; Book of Abstracts, Paper J40. 13–17 September 1993.
- [42] Gripp J, Mader H, Dreizler H, Teffo JL. The microwave spectrum of carbon dioxide ^{17}CO and ^{18}OCO . *J Mol Spectrosc* 1995;172:430–4.
- [43] Kshirsagar RJ, Giver LP, Chackerian Jr. C, Brown LR. The rovibrational intensities of the $2\nu_3$ band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ at 4639 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;61:695–701.
- [44] Christensen LE, Spiers GD, Menzies RT, Jacob JC. Tunable laser spectroscopy of CO_2 near 2.05 μm : atmospheric retrieval biases due to neglecting line-mixing. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:739–48.
- [45] Jacquemart D, Gueye F, Lyulin OM, Karlovets EV, Baron D, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of CO_2 isotopologues from 2200 to 7000 cm^{-1} : I—characterizing experimental uncertainties of

- positions and intensities. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:961–75.
- [46] Pan H, Li X-F, Lua Y, Liu A-W, Perevalov VI, Tashkun SA, et al. Cavity ring down spectroscopy of ^{18}O and ^{17}O enriched carbon dioxide near 795 nm. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;114:42–4.
- [47] Borkov YG, Jacquemart D, Lyulin OM, Tashkun SA, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200–4700 cm^{-1} region. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013. (in preparation).
- [48] Wilquet V, Mahieux A, Vandaele AC, Perevalov VI, Tashkun SA, Fedorova A, et al. Line parameters for the 01111-00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ from SOIR measurements of the Venus atmosphere. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:895–905.
- [49] Robert S, Borkov YG, Vander Auwera J, Drummond R, Mahieux A, Wilquet V, et al. Assignment and rotational analysis of new absorption bands of the carbon dioxide isotopologues in Venus spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;114:29–41.
- [50] Endo Y, Yoshida K, Saito S, Horota E. The microwave spectrum of carbon dioxide- ^{18}O . *J Chem Phys* 1980;73:3511–2.
- [51] Chris Benner D, Rinsland CP, Richardson DJ, Soo TH, Smith MAH. Atlas of high resolution infrared spectra of carbon dioxide: February 1983 edition. NASA technical memorandum 84612. 1983. 197 pp.
- [52] Rinsland CP, Benner DC, Devi VM. Measurements of absolute line intensities in carbon dioxide bands near 5.2 μm . *Appl Opt* 1985;24:1644–51.
- [53] Guelachvili G, Rao Narahari K. Handbook of infrared standards with spectral maps and transition assignments between 3 and 2600 μm . Orlando: Academic Press; 851.
- [54] Tennyson, et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part II. Energy levels and transition wavenumbers for HD^{16}O , HD^{17}O , and HD^{18}O . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;111:2160–84.
- [55] Chedin A. The carbon dioxide molecule: potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum. *J Mol Spectrosc* 1979;76:430–91.
- [56] Tashkun SA. Global multi-isotopologue fitting of CO_2 vibrational–rotational line positions using a phenomenological mass dependent effective Hamiltonian. Abstracts of the XVII symposium on high resolution molecular spectroscopy, Zelenogorsk, St. Petersburg region, Russia; 2012. p. 67.
- [57] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Tyuterev VIG. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational–rotational line intensities using the effective operator approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;62:571–98.
- [58] Perevalov VI, Lobodenko EI, Lyulin OM, Teffo JL. Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1995;171:435–52.
- [59] Teffo JL, Lyulin OM, Perevalov VI, Lobodenko EI. Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities. *J Mol Spectrosc* 1998;187:28–41.

Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : Part II—Analysis and theoretical modeling of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra



E.V. Karlovets^{a,b}, A. Campargue^{a,*}, D. Mondelain^a, S. Kassi^a, S.A. Tashkun^b, V.I. Perevalov^b

^a Université Grenoble 1/CNRS, UMR5588 LIPhy, Grenoble F-38041, France

^b Laboratory of Theoretical Spectroscopy, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Science, 1, Akademichian Zuev square, 634021 Tomsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 July 2013

Received in revised form

6 November 2013

Accepted 8 November 2013

Available online 20 November 2013

Keywords:

Carbon dioxide

CO_2

Isotopologue

Global modeling

Cavity Ring Down Spectroscopy

HITRAN

GEISA

CDS

ABSTRACT

More than 19000 transitions belonging to 11 isotopologues of carbon dioxide have been assigned in the room temperature absorption spectrum of highly ^{18}O enriched carbon dioxide recorded by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm). The line positions were determined with accuracy better than $1 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ while the absolute line intensities are reported with an uncertainty better than 10%. This second report is devoted to the analysis of the bands of three multiply substituted isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (828, 838 and 638 in short hand notation).

On the basis of the predictions of effective Hamiltonian models, a total of 2870, 538 and 1375 transitions belonging to 59, 11 and 15 bands were rovibrationally assigned for 828, 838 and 638, respectively. For comparison, only 11 bands were previously measured by Fourier Transform spectroscopy in the region, for the 828 species. All the identified bands correspond to a $\Delta P=9$ variation of the polyad number ($P=2V_1+V_2+3V_3$, where V_i are vibrational quantum numbers). The band-by-band analysis has allowed deriving accurate spectroscopic parameters of 81 bands from a fit of the measured line positions. A few resonance perturbations were identified. In particular, the 31113 and 51106 states of 638 belonging to different polyads ($P=10$ and $P=11$, respectively) are anharmonically coupled.

Using the large set of newly measured line positions and those collected from the literature, the global modeling of the line positions within the effective Hamiltonian approach was performed and a new set of Hamiltonian parameters was obtained for each of the three considered isotopologues. Using a similar approach, the global fits of the obtained intensity values of the $\Delta P=9$ series of transitions were used to derive the corresponding $\Delta P=9$ effective dipole moment parameters of the three considered isotopologues. The obtained results will help to improve the quality of the spectral line parameters of the three considered minor isotopologues in the most currently used spectroscopic databases of carbon dioxide.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +33 4 76 51 43 19; fax: +33 4 76 63 54 95.

E-mail address: Alain.Campargue@ujf-grenoble.fr (A. Campargue).

1. Introduction

We have recently recorded the absorption spectrum of carbon dioxide highly enriched in ^{18}O by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy (CW-CRDS) between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm) [1]. The routine sensitivity of the recordings is on the order of $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$. In a first report, the analysis of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions and line intensities was presented [1]. A total of 6452 transitions belonging to 71 mostly newly observed bands were rovibrationally assigned on the basis of the predictions of the effective Hamiltonian model. A major result of this work was the measurement of the $\Delta P=8$ bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ near 5900 cm^{-1} which dominates the absorption spectrum of natural carbon dioxide in spite of the small relative abundance of this isotopologue (3.947×10^{-3}).

In this second contribution, we report the results of the analysis of the bands of three multiply substituted isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (828, 838 and 638 in short hand notation). Although having marginal impact on atmospheric absorption, multiply substituted isotopologues (also called “clumped-isotope”) have recently attracted interest in geochemistry [2–5]. In particular, “the proportions of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bonds in carbonate minerals are sensitive to their growth temperatures” [3] and can be used as “paleothermometer” allowing for paleoclimate reconstruction [4]. Although mass spectrometry is at present the most suitable (i. e. sensitive) method for the measurement of the extremely low relative concentration of clumped isotopologues [5], very

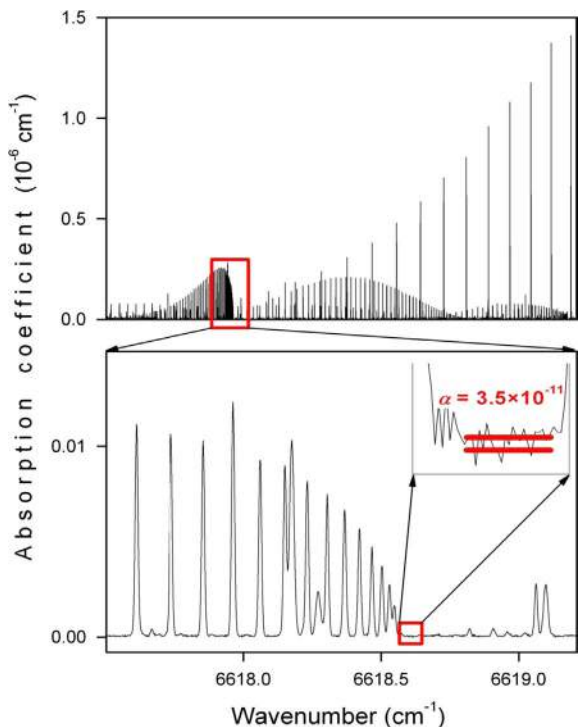


Fig. 1. CRDS spectrum of carbon dioxide enriched in ^{18}O ($P=0.20$ Torr) illustrating the sensitivity of the recordings (noise equivalent absorption $\alpha_{\text{min}} \sim 3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$). The Q branch of the 11121–00001 band of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ at 6618.56 cm^{-1} is observed superimposed on the P branch of the 00031–00001 band of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ at 6673.30 cm^{-1} .

high sensitivity spectroscopic techniques may provide an interesting alternative in the future. This constitutes part of the motivation of the present work aiming at characterizing the absorption spectrum of three clumped isotopologues which have very low natural abundances: 828: 3.96×10^{-6} , 838: 4.44×10^{-8} and 638: 4.43×10^{-5} [6].

The spectrum was rovibrationally assigned on the basis of the predictions of the respective effective Hamiltonian (EH) models. All the identified bands correspond to a $\Delta P=9$ variation of the polyad number ($P=2V_1+V_2+3V_3$ is the polyad number where V_i are vibrational quantum numbers). Most of the new observations concern the 828 and 838 symmetric species: a total of 59 and 11 bands were assigned for 828 and 838, respectively, while only 11 and 4 bands were previously detected.

After a short description of the experimental details (Section 2), the rovibrational assignments will be presented in Section 3. Section 4 will be devoted to the band by band fit and to the analysis of a number of intra- and inter-polyad resonance interactions. In Section 5, the global EH modeling of experimental line positions collected from the literature and measured in this work will

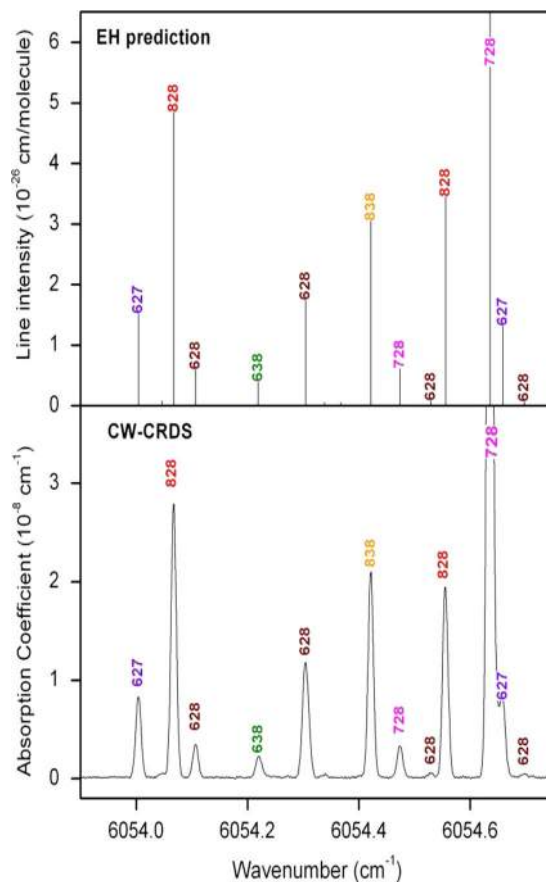


Fig. 2. CW-CRDS and calculated spectra of ^{18}O enriched carbon dioxide near 6054.3 cm^{-1} . The lower panel corresponds to the CW-CRDS spectrum recorded at 0.2 Torr. Transitions due to six isotopologues are marked: 828 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$), 628 ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), 638 ($^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$), 838 ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$), 728 ($^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) and 627 ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$). The upper panel shows the stick spectrum of the six considered isotopologues as predicted by their respective effective Hamiltonian and dipole moment models.

be presented for each of the three studied species while in Section 6, the $\Delta P=9$ effective dipole moment (EDM) parameters will be derived from a fit of the measured line intensities.

2. Experiment

Our fibered CW-CRDS spectrometer is described in detail in Ref. [7] while the data acquisition of the presently

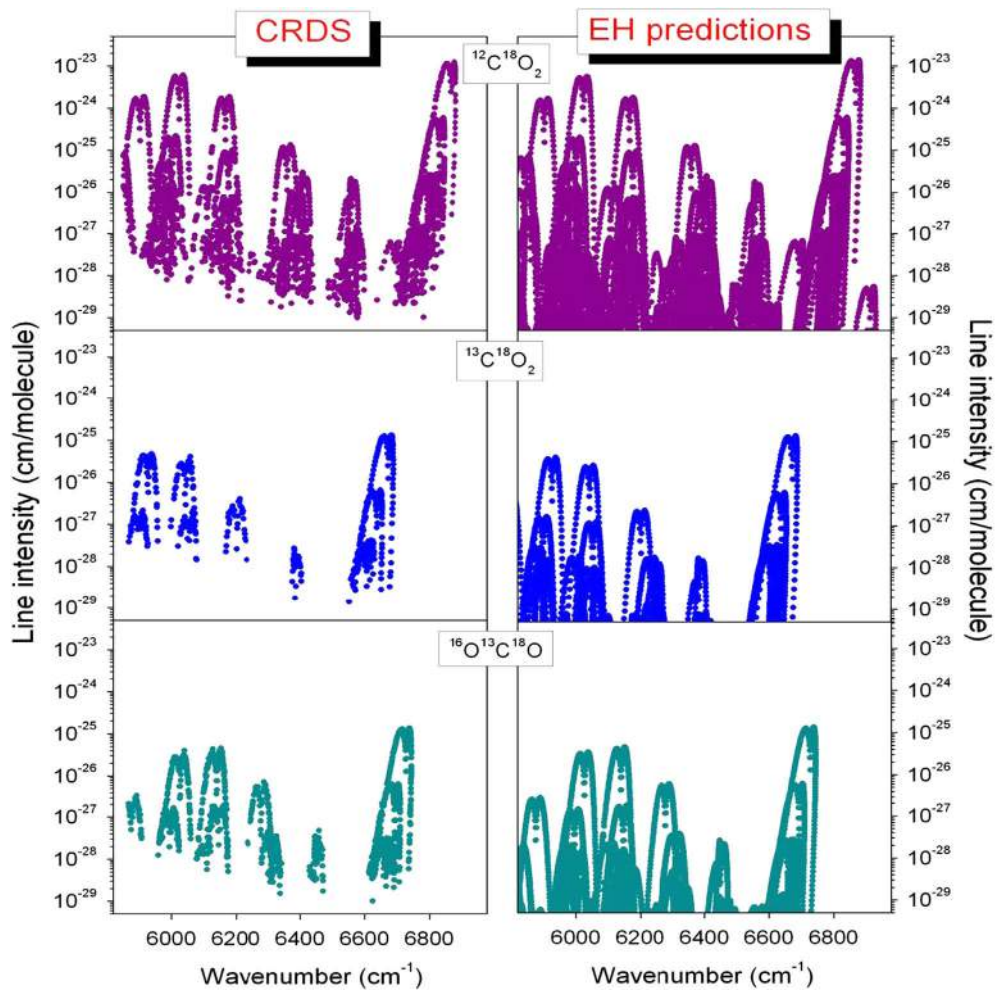


Fig. 3. Overview comparison between the transitions of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ assigned in the CW-CRDS spectrum of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} (left panels) and the corresponding spectra predicted in the frame of the effective operator approach (right panels). Line intensities correspond to the relative abundance of the various isotopologues in our sample: 25.45%, 0.26% and 0.48% for $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectively.

Table 1

Comparison of the number of transitions and bands of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ reported in the literature and obtained in this work by CW-CRDS in the $5851\text{--}6990\text{ cm}^{-1}$ region.

		Technique/enrichment	Number of transitions	Number of bands
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (828)	Lyulin et al. [16]	FTS/ ^{17}O and ^{18}O	71	2
	Toth et al. [17]	FTS/ ^{18}O	203	5
	Wang et al. [12]	FTS/ ^{18}O	799	11
	This work	CW-CRDS/^{18}O	2870	59
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (838)	Perevalov et al. [18]	CW-CRDS/ ^{13}C	170	4
	This work	CW-CRDS/^{18}O	538	11
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638)	Mandin [22]	FTS/Venus	28	1
	Perevalov et al. [18,19]	CW-CRDS/ ^{13}C	1162	38
	Ding et al. [20]	FTS/ ^{13}C and ^{18}O	316	4
	Ding et al. [21]	CW-CRDS/ ^{13}C	1208	13
	This work	CW-CRDS/^{18}O	1375	15

studied ^{18}O enriched CO_2 spectra has been included in Ref. [1]. The routine sensitivity of the recordings was between 4×10^{-11} and $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ as illustrated in Fig. 1.

Two series of spectra were recorded for pressure values of 0.20 and 5.0 Torr measured by a capacitance gauge (MKS 10 Torr full range with 0.25% stated accuracy). The temperature of the different recordings was observed to vary by $\pm 0.5 \text{ K}$ around an average value of 295.9 K. The CO_2 sample (from Sigma-Aldrich) with a stated chemical purity better than 99.9% has the following stated relative abundance of the oxygen atoms: ^{16}O : 47.3%, ^{17}O : 2.0% and ^{18}O : 50.7%. Assuming a “natural” abundance for the C atoms and a statistical distribution of the O atoms in the various CO_2 isotopologues, we obtain the following relative abundances for the three isotopologues of interest: 828: 25.45%, 838: 0.26% and 638: 0.48%. As a test, we compared the abundance values derived in such a way for the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ isotopologues to the values derived using lines of these isotopologues identified in the spectrum and their corresponding intensities provided in the HITRAN database. The $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ relative abundance was found to agree within 7% with its calculated statistical value (22.15% [1]) while the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ relative abundance was found in perfect agreement with its statistical value (deviation less than 1%).

The wavenumber scale of the spectra was calibrated with the help of a wavelength meter and highly accurate reference positions of CO_2 and H_2O lines (present as impurity) as provided by the HITRAN database [6]. The uncertainty of the wavenumber calibration is estimated to be less than $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The line centers and intensities were determined using an interactive least squares multi-line fitting program assuming a Voigt function for the line profile (see Ref. [1] for details).

3. Rovibrational assignment

The resulting global line list includes more than 19000 entries which made the assignment particularly laborious. Among the 12 stable CO_2 isotopologues, all but the $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ species were found to contribute to the spectrum. The observed spectral congestion (average density of CO_2 transitions of about 17 lines/ cm^{-1}) is mainly due to hot bands, some of them having a lower state energy as high as 2500 cm^{-1} . The spectrum analysis is further complicated by the presence of lines due to isotopologues of carbon monoxide and water (in particular H_2^{18}O) which were identified by comparison with Refs. [6,8]. Fig. 2 illustrates the congestion of the spectrum on a 0.7 cm^{-1} wide spectral interval near 6054.3 cm^{-1} where lines belonging to six isotopologues are observed.

The assignments were carried out on the basis of the prediction of the global effective Hamiltonian model [9–11]. The EH model is a polyad model. Each polyad is labeled by an integer $P=2V_1+V_2+3V_3$ resulting from the approximate relations between the harmonic frequencies, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ and $\omega_3 \approx 3\omega_2$. In the considered spectral region, all the bands of the three studied isotopologues correspond to $\Delta P=9$ series of transitions. The vibrational basis states of a given polyad are coupled by anharmonic and Coriolis resonance interactions. The parameters of the diagonal matrix elements and of the off

diagonal coupling terms were fitted to the set of experimental line positions available in the literature.

The assignment of the spectrum was performed by comparison with a theoretical spectrum predicted from a preliminary set of EH and effective dipole moment (EDM) parameters from Refs. [12–14] for $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectively. Line intensities were predicted using the set of $\Delta P=9$ EDM parameters of the principal isotopologue [15].

Fig. 3 shows an overview comparison between the observations and the predicted spectrum for the three studied isotopologues. The corresponding lists are provided as [Supplementary material](#). They include the rovibrational assignments and the positions and intensities calculated after a new fit of the EH and EDM parameters (see Sections 5 and 6).

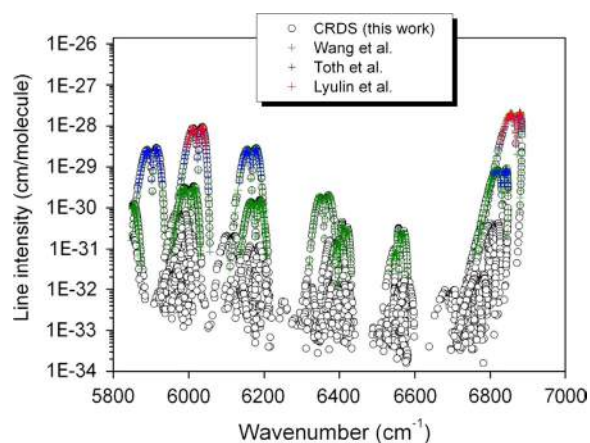


Fig. 4. Overview of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by Fourier Transform Spectroscopy [12,16,17] are highlighted (crosses) and superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ in natural relative abundance (3.96×10^{-6}).

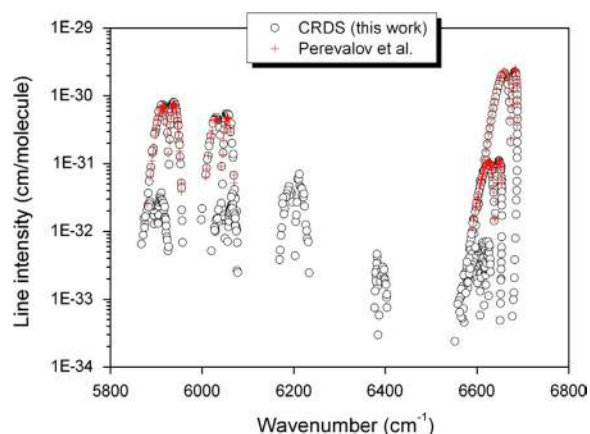


Fig. 5. Overview of the $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by CW-CRDS with ^{13}C enriched carbon dioxide [18] are highlighted (red cross) and superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ in natural relative abundance (4.44×10^{-8}).

Table 2

Spectroscopic constants (cm^{-1}) of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2\ell_2V_3re$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Lower state constants
00001e	0	0.34681727	1.05368	0.0042	[26]
01101e	657.328810 (21) ^a	0.34723017 (60)	1.0706 (11)	0	This work ^b
01101f	657.328810 (21) ^a	0.34772382 (59)	1.0759 (10)	0	This work ^b
10002e	1230.3242	0.34652340	1.16834	0.0925	[26]
02201e	1315.084	0.34812573	1.15253	0	[26]
02201f	1315.084	0.34812573	1.09342	0	[26]
10001e	1347.09265	0.34740293	0.91732	-0.0015	[26]
11102e	1868.703932 (41) ^a	0.3470080 (35)	1.189 (16)	0	This work ^b
11102f	1868.703932 (41) ^a	0.3476703 (38)	1.194 (17)	0	This work ^b
03301e	1973.246982 (43) ^a	0.3487770 (35)	1.149 (18)	0	This work ^b
03301f	1973.246982 (43) ^a	0.3487765 (35)	1.142 (16)	0	This work ^b
11101e	2024.530247 (72) ^a	0.3474637 (28)	1.0057 (98)	0	This work ^b
11101f	2024.530247 (72) ^a	0.3482944 (40)	0.978 (15)	0	This work ^b
00011e	2314.04634	0.34409045	1.05115	0.0048	[26]
20003e	2447.054451 (45) ^a	0.3464065 (84)	0	0	This work ^b
12202e	2511.813005 (48) ^a	0.348067 (12)	1.29 (11)	0	This work ^b
12202f	2511.813005 (48) ^a	0.348018 (38)	0.83 (25)	0	This work ^b

State ($V_1V_2\ell_2V_3re$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	n_{rot}/N_{tot} ^d	Fitted bands	$P-P'$	ΔG_v ^e	Observed lines ^f	n/N ^g	rms ^h	Note ⁱ	Previous works ^j
P=9													
30014e	5903.039959 (78)	0.34443560 (16)	1.56002 (72)	0.4368 (83)	64/64	30014e-00001e	9-0	5903.039959 (78)	P60/R78	64/64	0.3		T,W
30013e	6024.50372 (11)	0.34332418 (24)	1.0642 (13)	1.094 (17)	72/72	30013e-00001e	9-0	6024.50372 (11)	P72/R70	72/72	0.4		L,T,W
22212e	6133.45243 (62)	0.34545933 (54)	1.24331 (99)	0	25/26	22212e-00001e	9-0	6133.45243 (62)	P50/R70	25/26	0.8		
30012e	6166.625035 (86)	0.34460047 (18)	0.76468 (84)	0.262 (10)	64/64	30012e-00001e	9-0	6166.625035 (86)	P68/R76	64/64	0.3		T,W
41101e	6230.0816 (11)	0.3480104 (27)	0.681 (14)	0	13/13	41101e-00001e	9-0	6230.0816 (11)	P38/R40	13/13	0.9		
22211e	6339.45616 (68)	0.34611961 (99)	1.3471 (30)	0	14/14	22211e-00001e	9-0	6339.45616 (68)	P52/R52	14/14	0.5		
30011e	6359.57173 (12)	0.34578891 (14)	0.51553 (29)	0	68/68	30011e-00001e	9-0	6359.57173 (12)	P70/R72	68/68	0.5		W
11122f	6409.30967 (16)	0.34235902 (21)	1.20112 (51)	0	31/31	11122f-00001e	9-0	6409.30967 (16)	Q66	31/31	0.4		
11122e	6409.30970 (12)	0.34170691 (14)	1.15326 (32)	0	58/58	11122e-00001e	9-0	6409.30970 (12)	P62/R72	58/58	0.5		W
11121f	6558.03816 (10)	0.34281032 (12)	0.95821 (27)	0	32/32	11121f-00001e	9-0	6558.03816 (10)	Q70	32/32	0.3		
11121e	6558.03821 (85)	0.34205643 (11)	0.97577 (27)	0	57/57	11121e-00001e	9-0	6558.03821 (85)	P50/R68	57/57	0.4		W
00031e	6868.978548 (70)	0.338643828 (55)	1.046445 (80)	0	80/80	00031e-00001e	9-0	6868.978548 (70)	P90/R80	80/80	0.3	1	L,T,W,B
22213e	5949.032 (19) ^a					22213e-00001e	9-0		P54/R54	/20		3	
41102e	5987.65160 (60) ^a					41102e-00001e	9-0		P50	/4		2	
P=10													
31114f	6500.18958 (27) ^c	0.34564519 (66)	1.4951 (13)	0	24/24	31114f-01101f	10-1	5842.86075 (27)	R64	24/24	0.4		W
31114e	6500.19051 (28) ^c	0.34451063 (68)	1.3466 (13)	0	23/23	31114e-01101e	10-1	5842.86166 (28)	R63	23/23	0.7		W
31113e	6659.51534 (11) ^c	0.34385043 (60)	1.0732 (11)	0	74/76	31113e-01101e	10-1	6002.18651 (11)	P69/R71	63/64			W
						31113e-01101f	10-1		Q28	11/12	0.6		
31113f	6659.51577 (10) ^c	0.34490872 (61)	1.1032 (11)	0	74/74	31113f-01101f	10-1	6002.18694 (10)	P72/R64	60/60			W
						31113f-01101e	10-1		Q39	14/14	0.4		
42202e	6673.3064 (14) ^c	0.3486450 (21)	1.8847 (65)	0	10/10	42202e-01101e	10-1	6015.9774 (14)	P39/R47	6/6	0.9		
42202f	6673.3133 (14) ^c	0.3486300 (24)	0.8927 (76)	0		42202f-01101f	10-1	6015.9843 (14)	P26/R48	4/4	0.4		
31112f	6834.68299 (11) ^c	0.34572950 (62)	0.9027 (11)	0	60/60	31112f-01101f	10-1	6177.35416 (11)	P64/R64	50/50			W
						31112f-01101e	10-1		Q33	10/10	0.4		
31112e	6834.68307 (11) ^c	0.34449929 (64)	0.9212 (13)	0	62/62	31112e-01101e	10-1	6177.35424 (11)	P65/R57	50/50			W
						31112e-01101f	10-1		Q30	12/12	0.5		

Table 2 (continued)

State ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	n_{rot}/N_{tot}^d	Fitted bands	P^r-P^r	ΔG_v^e	Observed lines ^f	n/N^g	rms ^h	Note ⁱ	Previous works ^j
20023e	6972.19217 (18) ^c	0.34144321 (79)	1.3850 (28)	0.	30/30	20023e-01101e 20023e-01101f	10-1 10-1	6314.86334 (18)	P33/R45 Q32	19/19 11/11	0.6		
12222e	7028.04397 (15) ^c	0.34279085 (71)	1.1528 (22)	0	49/50	12222e-01101e 12222e-01101f	10-1 10-1	6370.71514 (15)	P41/R41 Q48	34/34 15/16	0.5		
12222f	7028.04411 (15) ^c	0.34278948 (72)	1.1435 (21)	0	42/44	12222f-01101f 12222f-01101e	10-1 10-1	6370.71528 (15)	P40/R46 Q49	26/26 16/18	0.5		
31111f	7045.72804 (14) ^c	0.34684761 (63)	0.8031 (12)	0	47/47	31111f-01101f	10-1	6388.39921 (14)	P62/R58	47/47	0.4		
31111e	7045.72870 (12) ^c	0.34538998 (62)	0.8068 (12)	0	55/56	31111e-01101e 31111e-01101f	10-1 10-1	6388.39987 (12)	P59/R63 Q14	52/53 3/3	0.6		
20022e	7082.22384 (28) ^c	0.3411890 (11)	0.9027 (63)	0	13/13	20022e-01101e 20022e-01101f	10-1 10-1	6424.89501 (28)	P35 Q40	4/4 9/9	0.8		
12221e	7207.06482 (13) ^c	0.34304284 (63)	1.1588 (14)	0	61/61	12221e-01101e 12221e-01101f	10-1 10-1	6549.73599 (13)	P39/R55 Q50	40/40 21/21	0.5		
12221f	7207.06562 (13) ^c	0.34304052 (63)	0.9939 (12)	0	54/55	12221f-01101f 12221f-01101e	10-1 10-1	6549.73679 (13)	P34/R58 Q47	34/35 20/20	0.6		
20021e	7232.51129 (12) ^c	0.34253053 (63)	0.7713 (13)	0	59/64	20021e-01101e 20021e-01101f	10-1 10-1	6575.18246 (12)	P39/R51 Q56	39/40 20/24	0.6		
01131e	7489.63922 (10) ^c	0.33912583 (62)	1.0612 (12)	0	75/75	01131e-01101e 01131e-01101f	10-1 10-1	6832.31039 (10)	P83/R67 Q30	67/67 8/8	0.4	T,W	
01131f	7489.638956 (94) ^c	0.33958479 (61)	1.0704 (11)	0	90/90	01131f-01101f 01131f-01101e	10-1 10-1	6832.310146 (94)	P82/R76 Q45	73/73 17/17	0.4	T,W	
P=11													
40015e	7069.72631 (72)	0.3449324 (12)	1.7113 (43)	0	13/13	40015e-10002e	11-2	5839.40211 (72)	R48	13/13	0.5		
40014e	7209.00732 (17)	0.34305484 (45)	1.3120 (27)	1.144 (44)	71/75	40014e-10001e 40014e-10002e	11-2 11-2	5861.91467 (17) 5978.68312 (17)	R46 P62/R66	11/15 60/60	0.6		
32213e	7295.76282 (16)	0.34525557 (36)	1.2761 (14)	0	45/47	32213e-02201e 32213e-02201f	11-2 11-2	5980.67882 (16)	P56/R44 Q13	42/42 3/5	0.6		
32213f	7295.76336 (17)	0.34525231 (38)	1.1513 (14)	0	51/52	32213f-02201f 32213f-02201e	11-2 11-2	5980.67936 (17)	P53/R55 Q16	44/45 7/7	0.7		
40013e	7341.52747 (14)	0.34379469 (24)	0.72561 (80)	0	94/94	40013e-10001e 40013e-10002e	11-2 11-2	5994.43482 (14) 6111.20327 (14)	P52/R54 P62/R58	47/47 47/47	0.7		
32212e	7497.57785 (16)	0.34571489 (30)	1.36934 (98)	0	42/42	32212e-02201e 32212e-02201f	11-2 11-2	6182.49385 (16)	P50/R60 Q13	38/38 4/4	0.6		
32212f	7497.57828 (17)	0.34571169 (32)	0.9537 (11)	0	38/38	32212f-02201f 32212f-02201e	11-2 11-2	6182.49428 (17)	P43/R59 Q18	35/35 3/3	0.6		
40012e	7522.32075 (21)	0.34519587 (37)	0.5157 (11)	0	51/52	40012e-10001e 40012e-10002e	11-2 11-2	6175.22810 (21) 6291.99655 (21)	P54/R64 P26/R34	39/39 12/13	0.9		
21123e	7569.90658 (40)	0.3417782 (23)	1.234 (20)	0	15/15	21123e-10002e	11-2	6339.58238 (40)	P34/R30	10/10	0.6		
21123f	7569.90640 (98)	0.3426585 (65)	1.377 (60)	0		21123f-10002e	11-2	6339.58220 (98)	Q30	5/5	0.2		
13322f	7649.72723 (74)	0.3435237 (39)	1.396 (41)	0	12/12	13322f-02201f 13322f-02201e	11-2 11-2	6334.64323 (74)	R29 Q26	9/9 3/3	0.8		
13322e	7649.73002 (61)	0.3435113 (36)	1.277 (38)	0	6/6	13322e-02201e 13322e-02201f	11-2 11-2	6334.64602 (61)	R28 Q25	5/5 1/1	0.4		
21122e	7720.8536 (23)	0.3415363 (74)	0.873 (52)	0	12/12	21122e-10002e	11-2	6490.5294 (23)	R32	7/7	0.5		
21122f	7720.8571 (10)	0.3424202 (75)	0.871 (92)	0		21122f-10002e	11-2	6490.5329 (10)	Q26	5/5	0.6		
32211e	7727.16297 (27)	0.3466058 (12)	1.722 (13)	3.60 (36)	35/35	32211e-02201e 32211e-02201f	11-2 11-2	6412.07897 (27)	P50/R46 Q9	32/32 3/3	0.6		
32211f	7727.16417 (24)	0.34659912 (98)	0.9184 (66)	0	31/31	32211f-02201f 32211f-02201e	11-2 11-2	6412.08017 (24)	P41/R35 Q12	28/28 3/3	0.7		

40011e	7744.47460 (19)	0.34632670 (48)	0.2059 (18)	0	44/44	40011e-10001e	11-2	6397.38195 (19)	P50/R54	37/37	0.7
13321f	7853.99887 (31)	0.3436718 (11)	1.0780 (61)	0	16/16	40011e-10002e	11-2	6514.15040 (19)	P10/R22	7/7	
13321e	7854.00018 (31)	0.3436685 (11)	1.0536 (66)	0	19/19	13321f-02201f	11-2	6538.91487 (31)	R41	11/11	0.5
21121f	7898.03116 (82)	0.3434706 (23)	0.919 (13)	0	16/19	13321f-02201e	11-2		Q34	5/5	
21121e	7898.03268 (53)	0.3424171 (16)	0.9337 (95)	0	19/19	13321e-02201e	11-2	6538.91618 (31)	R40	12/12	0.6
10032e	8041.52955 (12)	0.33855394 (20)	1.19256 (59)	0	84/84	13321e-02201f	11-2		Q27	7/7	
02231f	8110.78658 (11)	0.34005989 (19)	1.08505 (48)	0	60/60	21121f-02201e	11-2	6582.94716 (82)	Q38	3/6	0.8
02231e	8110.78674 (14)	0.34005986 (21)	1.12111 (56)	0	73/73	21121f-10001e	11-2	6550.93851 (82)	Q38	13/13	
10031e	8147.51670 (13)	0.33913207 (19)	0.89228 (50)	0	59/59	21121e-02201f	11-2	6582.94868 (53)	Q29	5/5	0.9
						21121e-10001e	11-2	6550.94003 (53)	R40	14/14	
						10032e-10001e	11-2	6694.43690 (12)	P50/R46	29/29	0.6
						10032e-10002e	11-2	6811.20535 (12)	P66/R44	55/55	
						02231f-02201f	11-2	6795.70258 (11)	P69/R39	47/47	0.5
						02231f-02201e	11-2		Q28	13/13	
						02231e-02201e	11-2	6795.70274 (14)	P68/R60	59/59	0.6
						02231e-02201f	11-2		Q41	14/14	
						10031e-10001e	11-2	6800.42405 (13)	P66/R60	59/59	0.5
P=12											
41114e	7827.14431 (22) ^c	0.3435564 (34)	1.122 (14)	0	28/32	41114e-11102e	12-3	5958.43834 (22)	P43/R51	28/32	0.9
41114f	7827.14337 (31) ^c	0.3447934 (41)	1.115 (19)	0	24/24	41114f-11102f	12-3	5958.43940 (31)	P38/R36	24/24	0.8
33313e	7933.33430 (59) ^c	0.3460334 (62)	1.189 (48)	0	11/11	33313e-03301e	12-3	5960.08726 (59)	P31/R31	5/5	0.4
33313f	7933.33645 (83) ^c	0.3460323 (44)	1.219 (24)	0		33313f-03301f	12-3	5960.08941 (83)	P28/R34	6/6	0.7
41113f	7998.63049 (62) ^c	0.3452494 (49)	0.925 (31)	0	8/8	41113f-11101f	12-3	5974.10017 (62)	P32/R22	8/8	0.5
	7998.62700 (32) ^c	0.3452472 (37)	0.925 (16)	0	18/18	41113f-11102f	12-3	6129.92303 (32)	P34/R44	18/18	0.6
41113e	7998.63115 (49) ^c	0.3439120 (30)	0.954 (12)	0	11/11	41113e-11101e	12-3	5974.10083 (49)	P27/R41	11/11	0.2
	7998.62574 (43) ^c	0.3439197 (39)	1.015 (19)	0	15/15	41113e-11102e	12-3	6129.92177 (43)	P41/R35	15/15	0.6
33312e	8157.84195 (80) ^c	0.3463405 (71)	1.130 (93)	0	12/12	33312e-03301e	12-3	6184.59491 (80)	P25/R15	5/5	0.3
33312f	8157.84261 (79) ^c	0.3463326 (75)	1.057 (86)	0		33312f-03301f	12-3	6184.59557 (79)	P26/R14	7/7	0.3
41112f	8200.95046 (38) ^c	0.3463828 (51)	0.840 (32)	0	8/8	41112f-11101f	12-3	6176.42014 (38)	P32/R2	8/8	0.7
41112e	8200.95117 (29) ^c	0.3448184 (37)	0.861 (33)	0	17/17	41112e-11101e	12-3	6176.42085 (29)	P27/R25	17/17	0.4
41111f	8437.38606 (74) ^c	0.3475099 (66)	0.851 (68)	0	9/9	41111f-11101f	12-3	6412.85574 (74)	P26/R24	9/9	0.8
11132e	8642.99650 (20) ^c	0.3390728 (37)	1.204 (17)	0	38/38	11132e-11102e	12-3	6774.29253 (20)	P51/R37	36/36	0.5
						11132e-11102f	12-3		Q4	2/2	
11132f	8642.99656 (19) ^c	0.3397123 (40)	1.209 (19)	0	39/39	11132f-11102f	12-3	6774.29259 (19)	P56/R40	36/36	0.4
						11132f-11102e	12-3		Q5	3/3	
03331e	8732.40291 (22) ^c	0.3407728 (37)	1.134 (20)	0	41/41	03331e-03301e	12-3	6759.15587 (22)	P51/R39	34/34	0.7
						03331e-03301f	12-3		Q20	7/7	
03331f	8732.40312 (19) ^c	0.3407716 (36)	1.120 (17)	0	44/44	03331f-03301f	12-3	6759.15608 (19)	P56/R40	34/37	0.6
						03331f-03301e	12-3		Q19	7/7	
11131e	8788.58521 (18) ^c	0.3393492 (28)	0.9791 (94)	0	37/37	11131e-11101e	12-3	6764.05489 (18)	P47/R49	37/37	0.6
11131f	8788.58555 (23) ^c	0.3400676 (39)	0.955 (14)	0	38/38	11131f-11101f	12-3	6764.05523 (23)	P46/R46	38/38	0.6
00041e	9109.91604 (22)	0.33592440 (56)	1.0470 (27)	0	31/31	00041e-00011e	12-3	6795.86970 (22)	P47/R43	31/31	0.5
P=13											
20033e	9197.86838 (93) ^c	0.3387080 (86)	0	0	7/7	20033e-20003e	13-4	6750.81388 (93)	P32/R28	7/7	0.8
12232f	9249.60730 (13) ^c	0.340102 (36)	0.84 (23)	0		12232f-12202f	13-4	6737.79425 (13)	P29/R29	6/6	0.8
12232e	9249.61183 (86) ^c	0.340129 (12)	1.110 (95)	0	17/17	12232e-12202e	13-4	6737.79878 (86)	P28/R30	11/11	0.5
04431e	9354.52943 (26) ^a					04431e-04401e	13-4	6722.6654 (26)	P12/R12	/2	2
04431f	9354.52938 (12) ^a					04431f-04401f	13-4	6722.6648 (12)	P29/R23	/6	2

Notes: The confidence interval (1 SD) is in the units of the last quoted digit.

^a Vibrational term value as provided by the global effective Hamiltonian (see Text).

^b Lower state rotational and centrifugal distortion constants (and band center) were determined from the band by band fit.

^c The upper vibrational term, G_v , value was obtained by adding ΔG_v to the EH value of the lower state vibrational term.

^d N_{tot} is the total number of the observed transitions reaching a given vibrational state and n_{tot} is the number of them involved to the fit.

^e $\Delta G_v = G_v^i - G_v^f$.

^f Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.

^g N is the number of observed lines and n is the number of these lines included into the fit.

^h Root Mean Square of the (Obs–Calc) differences of the position values (10^{-3} cm^{-1}).

ⁱ 1–The line positions of the strong P04–P36 and R02–R28 were added from Ref. [17]. 2–A few lines. Not fitted. The band origin was provided by the global effective Hamiltonian. 3–Coriolis resonance interaction with 33302e (energy levels crossing at $J=35$). Not fitted.

^j Previous reports: L: Ref. [16]; T: Ref. [17]; W: Ref. [12]; and B: Ref. [23].

Table 1 compares to the present results the numbers of bands and transitions reported in the literature.

Overall, 2870 transitions of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ belonging to 59 bands were assigned. The overall list is shown in Fig. 4 where previous observations by Fourier Transform Spectroscopy [12,16,17] of highly ^{18}O enriched carbon dioxide are highlighted. Previous FTS studies include five bands reported by Toth et al. [17] at the National Solar Observatory on Kitt Peak using a 385 m path and highly ^{18}O enrichment. The most extensive FTS investigation is due to Wang et al. [12] who detected 11 bands (799 transitions) from spectra recorded with a 105 m absorption path length. Note that the observed $\Delta P=9$ bands include a high number of hot bands giving access to upper levels belonging to polyads up to $P=13$. The most excited upper level detected in this study is the 12232 level near 9249.61 cm^{-1} observed through the 12232–12202 hot band at 6737.79 cm^{-1} . Note that the 00031 and 00041 upper states were also observed from high-resolution emission spectra in the $4.5 \mu\text{m}$ region [23].

Overall, 538 transitions of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ belonging to 11 bands were assigned (Fig. 5). Previous observations in the region are limited to four bands detected in the CW-CRDS spectrum of ^{13}C enriched carbon dioxide [18]. The 00031 upper state was also observed from high-resolution emission spectra in the $4.5 \mu\text{m}$ region [24].

Overall, 1375 transitions of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ belonging to 15 bands were assigned. The relative abundance of this isotopologue being much smaller in the present study, all these $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bands were previously reported by FTS [20,22] or from our analysis of the CW-CRDS spectra of ^{13}C enriched carbon dioxide [18,19,21]. Only a few lines missed due to overlapping in the $^{13}\text{CO}_2$ spectra are newly detected in this work. Note that the 00031 and 01131e/f upper states were previously observed from high-resolution emission spectra in the $4.5 \mu\text{m}$ region [25].

4. Band-by-band analysis

As far as a vibrational state can be considered as isolated, the vibration–rotational energy levels can be expressed as

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (1)$$

where J is the angular momentum quantum number, G_v is the vibrational term value, B_v is the rotational constant, D_v and H_v are centrifugal distortion constants.

The spectroscopic parameters of the upper states of the different isotopologues were fitted to the measured wavenumbers. The retrieved constants resulting from the band by band analysis procedure are listed in Tables 2–4 for $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectively. The bands are ordered according to the upper vibrational term value. As the e and f sub bands may be perturbed in a different way, different sets of spectroscopic parameters were fitted for the e and f levels. In the case of upper states observed through different bands or branches, a global fit was performed in order to provide a unique set of parameters for each upper state. When available, the lower state rotational constants were constrained to the values of Ref. [26] but no constants were provided for 838 and for a number of 828 and 638 bands. In absence of values from

Table 3Spectroscopic constants (cm^{-1}) of the $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2\ell_2V_3r_e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Lower state constants		
00001e	0	0.3468343	1.05943	0.149			[27]
01101e	638.4656	0.3472117	1.08815	0			[27]
01101f	638.4656	0.3477167	1.07691	0			[27]
10002e	1220.3842	0.3468727	1.2199	0.173			[28]
02201e	1276.572812 (75) ^a	0.3480758 (84)	1.121 (38)	0			This work ^b
02201f	1276.573378 (75) ^a	0.3480694 (83)	1.085 (45)	0			This work ^b
10001e	1318.6967	0.3470225	0.9066	0.104			[28]

State ($V_1V_2\ell_2, V_3r_e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P-P'$	ΔG_v^d	Observed lines ^e	n/N^f	rms ^g	Previous works ⁱ
P=9											
30013e	5927.256066 (92)	0.34359617 (28)	1.2777 (20)	0.903 (36)	30013e-00001e	9-0	5927.256066 (92)	P52/R62	55/55	0.3	P
30012e	6043.49484 (13)	0.34400415 (36)	0.7682 (22)	0.571 (35)	30012e-00001e	9-0	6043.49484 (13)	P54/R66	48/50	0.4	P
30011e	6201.85352 (20)	0.34526141 (48)	0.5650 (21)	0	30011e-00001e	9-0	6201.85352 (20)	P44/R50	31/35	0.6	
11121e	6383.72557 (37)	0.3419434 (11)	0.9590 (55)	0	11121e-00001e	9-0	6383.72557 (37)	R42	13/15	0.5	
11121f	6383.72560 (45)	0.3426605 (14)	0.9470 (89)	0	11121f-00001e	9-0	6383.72560 (45)	Q40	12/14	0.7	
00031e	6673.29851 (10)	0.33896346 (19)	1.04987 (79)	0.1103 (88)	00031e-00001e	9-0	6673.29851 (10)	P78/R80	72/74	0.4	P,B
P=10											
31113e	6538.1496 (46) ^a				31113e-01101e ^h	10-1	5899.8609 (46) ^h	P39/R37	/24		
31113f	6538.1401 (46) ^a				31113f-01101f ^h	10-1	5899.8513 (46) ^h	P32/R48	/29		
31112e	6691.80807 (32)	0.3441148 (17)	0.950 (16)	0	31112e-01101e	10-1	6053.34247 (32)	P33/R31	19/22	0.6	
31112f	6691.80776 (22)	0.34529194 (77)	0.9129 (48)	0	31112f-01101f	10-1	6053.34216 (22)	P42/R38	22/23	0.5	
01131e	7277.44062 (14)	0.33941119 (25)	1.07738 (77)	0	01131e-01101e	10-1	6638.97502 (14)	P57/R59	49/51	0.5	P
01131f	7277.44045 (13)	0.33987906 (19)	1.07207 (50)	0	01131f-01101f	10-1	6638.97485 (13)	P54/R64	48/48	0.5	P
P=11											
10032e	7835.59047 (39)	0.3392400 (14)	1.179 (10)	0	10032e-10002e	11-2	6615.20627 (39)	P38/R32	27/29	0.8	
02231e	7881.27825 (31) ^c	0.3403134 (88)	1.098 (41)	0	02231e-02201e	11-2	6604.70536 (31)	P40/R36	19/22	0.6	
02231f	7881.27919 (26) ^c	0.3403053 (87)	1.076 (49)	0	02231f-02201f	11-2	6604.70574 (26)	P49/R33	23/23	0.6	
10031e	7929.83732 (28)	0.33901494 (74)	0.8758 (36)	0	10031e-10001e	11-2	6611.14062 (28)	P46/R36	22/24	0.5	

Notes: The confidence interval (1 SD) is in the units of the last quoted digit.

^a Vibrational term value as provided by the global effective Hamiltonian (see Text).^b Lower state rotational and centrifugal distortion constants (and band center) were determined from the band by band fit.^c The upper vibrational term, G_v , value was obtained by adding ΔG_v to the EH value of the lower state vibrational term.^d $\Delta G_v = G'_v - G_v$.^e Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.^f N is the number of the observed lines and n is the number of these lines included into the fit.^g Root Mean Square of the (Obs–Calc) differences of the position values (10^{-3} cm^{-1}).^h Intrapolyad Coriolis resonance interaction with 42202. Not fitted. The band origin was provided by the global effective Hamiltonian.ⁱ Previous reports: P: Ref. [18] and B: Ref. [24].

Table 4
Spectroscopic constants (cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2\ell_2V_3r\ell$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Note
00001e	0.	0.36818116	1.18498	0	[26]
01101e	643.3187428	0.368555056	1.20167	-0.0547	[29]
01101f	643.3187428	0.369123657	1.21077	0.0274	[29]
02201e	1286.982	0.36949264	1.22940	0	[26]
02201f	1286.982	0.36949264	1.22900	0	[26]
10001e	1342.27778	0.36802125	1.01052	0	[26]
10002e	1244.90023	0.36853201	1.38123	0	[26]

State ($V_1V_2\ell_2V_3r\ell$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	$n_{\text{tot}}/N_{\text{tot}}^a$	Fitted bands	$P-P^v$	ΔG_v^b	Observed lines ^c	n/N^d	rms^e	Note ^f	Previous work ^g
P=9													
30014e	5876.59512 (14)	0.36716506 (45)	1.8830 (23)	0	46/47	30014e-00001e	9-0	5876.59512 (14)	P12/R45	46/47	0.6		P1
30013e	6026.624658 (18)	0.36517425 (26)	1.5580 (19)	0.677 (36)	109/109	30013e-00001e	9-0	6026.624658 (18)	P58/R60	109/109	0.4		P2,D1,M
30012e	6140.12276 (10)	0.36453138 (22)	0.87387 (85)	0	94/109	30012e-00001e	9-0	6140.12276 (10)	P64/R64	94/109	0.5	1	P2,D1,D2
30011e	6279.48866 (11)	0.36591265 (35)	0.6796 (27)	0.572 (54)	80/80	30011e-00001e	9-0	6279.48866 (11)	P51/R60	80/80	0.4		D1,D2
11122e	6314.55563 (29)	0.36333883 (85)	1.3121 (35)	0	23/24	11122e-00001e	9-0	6314.55563 (29)	P17/R49	23/24	0.7		D2
11122f	6314.55537 (24)	0.36419675 (90)	1.3924 (61)	0	23/23	11122f-00001e	9-0	6314.55537 (24)	Q39	23/23	0.5		D2
11121e	6449.11967 (23)	0.36273372 (68)	1.0951(33)	0	35/38	11121e-00001e	9-0	6449.11967 (23)	P23/R45	35/38	0.7		D2
11121f	6449.11948 (25)	0.36347577 (75)	1.0664 (42)	0	27/27	11121f-00001e	9-0	6449.11948 (25)	Q43	27/27	0.6		D2
00031e	6728.355010 (61)	0.359816063 (72)	1.17541 (15)	0	137/139	00031e-00001e	9-0	6728.355010 (61)	P72/R73	137/139	0.4		D1,D2,B
P=10													
31113e	6639.30338 (28)	0.3651334 (18)	0.513 (22)	0	32/51	31113e-01101e	10-1	5995.98464 (28)	P40/R46	32/51	0.7	2	P2
31113f	6639.30417 (30)	0.3664574 (24)	0.624 (38)	0	36/65	31113f-01101f	10-1	5995.98464 (30)	P44/R43	36/65	0.7	3	P2
31112f	6790.26699 (15)	0.36613360 (41)	1.0437 (20)	0	45/45	31112f-01101f	10-1	6146.94825 (15)	P46/R46	45/45	0.5		P2,D2
31112e	6790.26733 (17)	0.36488894 (39)	1.0706 (15)	0	48/56	31112e-01101e	10-1	6146.94859 (17)	P44/R52	48/56	0.6		P2,D2
31111f	6955.30566 (19)	0.36698893 (50)	0.8432 (25)	0	49/49	31111f-01101f	10-1	6311.98692 (19)	P37/R47	49/49	0.7		D2
31111e	6955.30586 (16)	0.36557829 (52)	0.8888 (29)	0	42/44	31111e-01101e	10-1	6311.98712 (16)	P36/R44	42/44	0.5		D2
01131e	7336.97618 (10)	0.36027058 (19)	1.18753 (56)	0	222/230	01131e-01101e	10-1	6693.65744 (10)	P59/R63	99/100			D2,B
						01131e-01101f	10-1	14/15	Q19	14/15	0.8		P1
01131f	7336.97630 (10)	0.36079384 (20)	1.20033 (61)	0		01131f-01101f	10-1	6693.65756 (10)	P59/R60	98/99	0.6		D2,B
						01131f-01101e	10-1		Q20	16/16			P1
P=11													
40013e	7351.69066 (45)	0.3637581 (24)	0.517 (24)	0	18/18	40013e-10002e	11-2	6106.79043 (45)	P33/R22	18/18	0.8		P2
10032e	7915.56939 (17)	0.36043212 (52)	1.3892 (31)	0	55/56	10032e-10002e	11-2	6666.66916 (17)	P41/R41	55/56	0.6		D2
02231e	7945.99672 (13)	0.36125060 (43)	1.2133 (27)	0	60/62	02231e-02201e	11-2	6659.01472 (13)	P42/R41	57/59			D2
						02231e-02201f	11-2		Q5	3/3	0.5		P1
02231f	7945.99675 (13)	0.36125051 (45)	1.2134 (28)	0	59/61	02231f-02201f	11-2	6659.01475 (13)	P42/R41	56/58			D2
						02231f-02201e	11-2		Q5	3/3	0.5		P1
10031e	8009.25309 (16)	0.35952391 (56)	1.0056 (37)	0	41/42	10031e-10001e	11-2	6666.97531 (16)	P40/R32	41/42	0.5		D2

Notes: The confidence interval (1 SD) is in the units of the last quoted digit.

^a N_{tot} is the total number of the observed transitions reaching a given vibrational state and n_{tot} is the number of them involved to the fit.

^b $\Delta G_v = G_v - G_{v-1}$.

^c Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.

^d N is the number of the observed lines and n is the number of these lines included into the fit.

^e Root Mean Square of the (Obs-Calc) differences of the position values (10^{-3} cm^{-1}).

^f 1—Resonance Coriolis- I -type interaction with 33301e (energy levels crossing at $J=58$). 2—Interpolyad resonance interactions with 51106e (energy levels crossing at $J=33$). 3—Interpolyad resonance interactions with 51106f (energy levels crossing at $J=30$).

^g Previous reports: P1: Ref. [18]; P2: Ref. [19]; D1: Ref. [20]; D2: Ref. [21]; M: Ref. [22]; and B: Ref. [25].

Ref. [26], the lower state constants were either constrained to the literature values (Refs. [27,28] for 838, Ref. [29] for 638) or obtained from a global simultaneous fit of the lower and upper state constants. In addition, for the 828 bands with 01101 as lower state, we noted significant deviations between the experimental values of the lower state combination differences and those calculated with the values given in Ref. [26], indicating that the accuracy of the 01101 lower state constants of Ref. [26] was not sufficient to reproduce our line positions. Consequently, the 01101 constants of 828 were also fitted. Our derived rotational and centrifugal distortion constants are very close to those previously derived from high-resolution emission spectra in the 4.5 μm region [23]. The literature or fitted values of the lower state constants are given for each isotopologue in the upper part of the table of the spectroscopic parameters (Tables 2–4). As only the difference of vibrational terms, ΔG_v , can be determined from the fit of the line positions, the corresponding value of the lower state vibrational term as predicted by the EH model (see below) is given in Tables 2–4 for the bands for which the lower state parameters were fitted.

Tables 2–4 indicate that the typical *rms* value of the ($\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{fit}}$) differences is $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, which is consistent with our claimed accuracy on the line positions ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). The list of measured wavenumbers with assignments and ($\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{fit}}$) values is provided as [Supplementary material](#). This archive file includes for each band, the fitted spectroscopic parameters of the upper state with corresponding errors (% and cm^{-1}), lower state parameters and *rms* values of the fit together with the observed, calculated and EH values for the line positions.

Among the 85 analyzed bands, four local perturbations of the upper state rotational structure were evidenced (Table 5). Intrapolyad Coriolis coupling was found to affect the 22213 state of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and the 31113 state of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$. The interaction mechanism, the perturber state and the *J* value of the angular momentum quantum number corresponding to the energy crossing could be identified on the basis of the EH predictions (see Table 5). In the case of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologue, the observed bands include two bands affected by a perturbation, already identified in Ref. [18]. In particular, the 31113 upper state of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ($P=10$) is anharmonically coupled to the 51106 state belonging to the $P=11$ polyad. Several occurrences of such *interpolyad* interaction were already evidenced in the case of non-symmetric isotopologues: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [14,18], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [14], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [16] and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [16]. While intrapolyad interactions are satisfactorily reproduced in

the frame of the EH model, *interpolyad* perturbations are not accounted for, the used effective Hamiltonian model being a polyad model. Fig. 6 shows that the deviations between the EH predictions and the measured line positions can reach 0.05 cm^{-1} near the energy crossing.

5. Global fitting of the line positions

As in the case of our previous paper for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [1], we use our line positions together with those collected from the literature to fit (or refine) the effective Hamiltonian parameters for the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues. The line position modeling uses the effective Hamiltonian and GIP computer code published in Refs. [9–11]. The input position values were corrected using the correction factors determined with the help of the Ritz procedure [30], applied simultaneously to all collected sources of carbon dioxide line positions. As a rule, the line positions of the most abundant isotopologues were used in this procedure. The initial sets of the effective Hamiltonian parameters were obtained by isotopic extrapolation of that of the principal isotopologue [31]. The weighted fits were performed taking into account the claimed uncertainties of the line position determination in the respective references. In the cases when these uncertainties are not presented clearly, the weighting was based on the

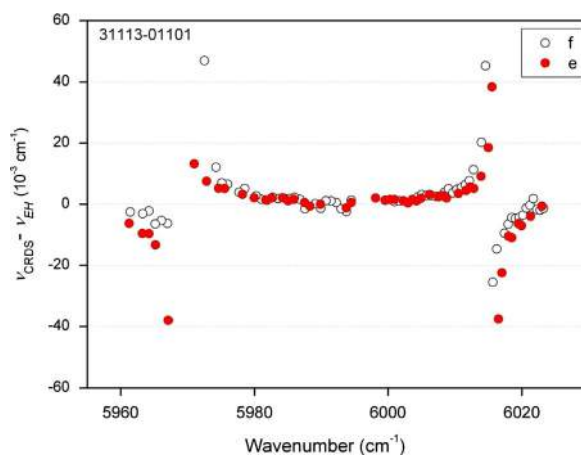


Fig. 6. Differences of the measured and predicted line positions of the 31113–01101 hot band of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, affected by an interpolyad anharmonic interaction between the 31113 ($P=10$) and the 51106 ($P=11$) upper states (the full and open circles correspond to the *e* and *f* sub band, respectively).

Table 5

Resonance interaction affecting $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bands between 5850 and 7000 cm^{-1} .

	Band affected	Center (cm^{-1})	Perturber	Interaction mechanism	J_{cross}^a
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	22213e–00001e	5949.032	33302e	Intrapolyad Coriolis ($P=9$)	35
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	31113e–01101e	5899.833	42202e	Intrapolyad Coriolis ($P=10$)	Smooth
	31113f–01101f	5899.832	42202f		Smooth
	30012e–00001e	6140.123	33301e	Intrapolyad Coriolis + <i>l</i> -type ($P=9$)	58
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	31113e–01101e	5995.985	51106e	Interpolyad anharmonic ($P=10 \leftrightarrow P=11$)	33
	31113f–01101f	5995.985	51106f		30

^a Value of the angular momentum quantum number at which the energy level crossing takes place.

Table 6
 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	$N_{\text{fit}}^{\text{c}}$	$N_{\text{excl}}^{\text{d}}$	$F_{\text{min}}-F_{\text{max}}$ (cm^{-1}) ^e	$\Delta_{\text{min}}-\Delta_{\text{max}}^{\text{f}}$ (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{CIP} (10^{-3} cm^{-1})
Mandin [22]	Venus	1–7	FTS	0.99999938	21	11	4693.4–4742.6	20.0	2.56	2.59
Siemsen [32]		7	HET	1.0 ^g	51	2	941.2–1101.9	0.033	0.026	0.076
Bailly et al. [23,34]	^{18}O	1,2,7,10	FTS, emission	0.99999977	1024	6	2026.0–2353.3	0.03–2.0	0.36	0.79
Bradley et al. [28]		1,2,3,5,7,9,10	HET	1.0 ^g	88	0	926.1–1107.0	0.10e-3-0.21e-3	1.4×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-3}$
Esplin et al. [33,35,36], 4.3 μm	^{18}O	1,2,3,5,6,7	FTS	0.99999999	539	2	2177.7–2356.3	0.2–4.5	1.15	1.39
Esplin et al. [35,36], 2.8 μm	^{18}O	1,2,3,5,6,7	FTS	0.99999967	133	1	3470.9–3678.0	0.3–2.8	0.74	0.83
Maki et al. [37]		1,2,7,10	HET	1.0 ^g	98	0	926.1–1111.7	$0.13 \times 10^{-4}-0.33 \times 10^{-3}$	2.1×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-3}$
Bailly [45]	^{18}O	7	FTS, emission	1.0000020	118	4	634.2–681.1	0.03–0.45	0.35	0.67
Toth et al. [17]	^{18}O	3,7,10	FTS	1.0 ^g	1329	20	2229.2–6883.1	0.05–0.68	0.19	0.37
Wang et al. [12]	^{18}O	3,7	FTS	1.00000004	1880	19	4613.1–8162.9	0.37–1.9	0.98	1.43
Jacquemart et al. [47]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1,3,4,6–9	FTS	1.0 ^g	106	0	3473.1–5009.2	0.04–1.0	0.11	0.17
Lyulin et al. [16]	^{18}O	1–12	FTS	1.0 ^g	756	42	1839.9–6882.9	0.07–2.0	0.76	0.89
Pan et al. [48]	^{18}O	3,4,7,9	CRDS	1.0 ^g	83	0	12392.2–12569.3	1.0	1.09	5.3
Borkov et al. [49]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1–12	FTS	1.0 ^g	809	2	3237.4–4680.9	0.8	0.75	1.96
This work	^{18}O	1–11	CRDS	1.0 ^g	2870	0	5851.5–6883.3	0.3–1.0	0.46	1.40
Number of fitted data									9501	9907
Number of energy levels checked using the Ritz analysis / number of the EH parameters									3390	100
RMS of residuals (10^{-3} cm^{-1})									0.68	1.33
Weighted dimensionless standard deviation χ									1.21	2.21

^a Isotopologue according to notation: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; and 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

^b FTS—Fourier transform spectroscopy, CRDS - cavity ring down spectroscopy, HET - laser-heterodyne measurements.

^c N_{fit} —number of lines of a given source included into the EH fit.

^d N_{excl} —number of lines of a given source excluded from the EH fit.

^e F_{min} and F_{max} —minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.

^f Δ_{min} and Δ_{max} —minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.

^g The correction factor was fixed to 1.0.

reported *rms* errors of the band by band fits of the spectroscopic constants. The fitted effective Hamiltonian parameters of the three considered species and their standard errors are given as [Supplementary material](#).

5.1. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$

The global fitting of the line positions of this isotopologue was performed in 2008 [12]. About 5530 line positions belonging to 73 bands collected from the literature [12,17,23,28,32–37,45] were used to derive 65 parameters of a reduced effective Hamiltonian. The dimensionless weighted standard deviation, χ , of the fit was 2.37 and the *RMS* deviation was 0.0015 cm^{-1} . The obtained set of parameters was used to calculate the line positions included into the current version of the CDSD-296 databank [46]. Since 2008, a number of new laboratory measurements were performed [16,47–49] for this isotopologue.

The input file of measured line positions used for the present fit (Table 6) consists of the data used in the previous fit enlarged with data from Refs. [16,47–49] and from this work (TW). The total number of entries is over 9900, compared to about 5530 in Ref. [12]. The data cover the $634\text{--}12,570\text{ cm}^{-1}$ spectral range. The maximal values of the vibrational normal mode excitations are 4, 4 and 9 for the symmetric stretching mode ν_1 , the double degenerate bending mode ν_2 and the asymmetric stretching mode ν_3 , respectively. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 128.

One hundred of the 133 parameters used in the effective Hamiltonian were fitted. The resulting weighted

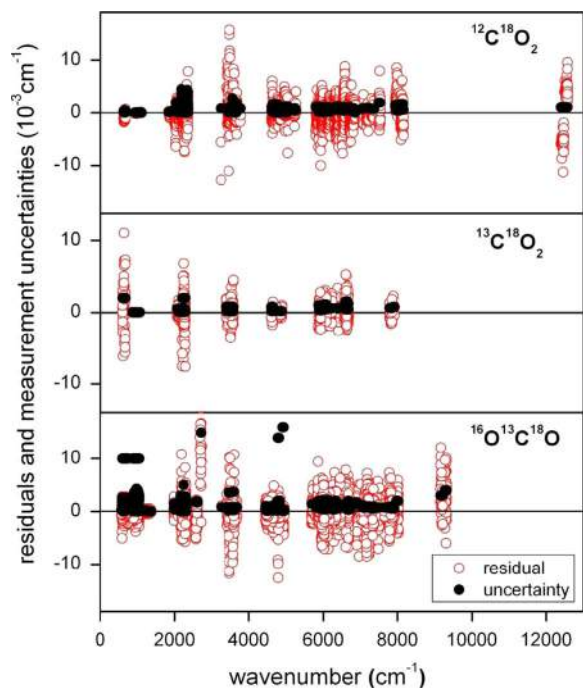


Fig. 7. Residuals and measurement uncertainties of the line positions used as input data for the fit of the effective Hamiltonian parameters of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Table 7
 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit}	$N_{\text{exc}}^{\text{d}}$	$F_{\text{min}}\text{--}F_{\text{max}}$ (cm^{-1}) ^e	$\Delta_{\text{min}}\text{--}\Delta_{\text{max}}$ (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{Exp} (10^{-3} cm^{-1})
Reisfeld et al. [51]	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	10	FTS	0.99999920	113	4	600.5–2281.7	2.0	2.81	3.29
Bailey et al. [24,34]	enriched	1,2,7,10	FTS, emission	0.99999977	394	3	2061.7–2276.5	0.04–0.5	0.16	0.37
Bradley et al. [28]		1,2,3,5,7,9,10	HET	1.0 ^f	93	0	888.9–1056.1	1.21×10^{-4} – 3.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}	$< 1.0 \times 10^{-3}$
Maki et al. [37]		1,2,7,10	HET	1.0 ^f	142	0	866.2–1062.8	3.7×10^{-5} – 1.9×10^{-2}	4.1×10^{-5}	4.0×10^{-3}
Toth et al. [27]	^{18}O	3,7,10	FTS	1.0 ^f	320	4	2180.9–4888.4	0.13–0.56	0.19	0.28
Perevalov et al. [18]	^{18}O	3,7	FTS	1.00000004	169	1	5880.4–6688.2	0.8–1.5	1.35	1.52
Campangue et al. [50]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.000000001	52	0	7785.1–7916.9	0.60–0.74	0.62	0.83
Lyulin et al. [16]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1–12	FTS	1.0 ^f	232	17	2182.0–3473.4	0.27–0.53	0.46	0.53
Borkov et al. [49]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1–12	FTS	1.0 ^f	224	2	3379.3–4649.7	0.80	0.66	1.01
This work	^{18}O	1–11	CRDS	1.0 ^f	519	20	5867.9–6688.2	0.31–1.0	0.51	0.83
Number of fitted data										
Number of energy levels checked using the Ritz analysis/number of the EH parameters										
RMS of residuals (10^{-3} cm^{-1})										
Weighted dimensionless standard deviation χ										
2258										
773										
0.91										
1.39										

^a Isotopologue according to notation: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; and 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$.
^b FTS—Fourier transform spectroscopy, CRDS - cavity ring down spectroscopy, HET - laser-heterodyne measurements.
^c N_{fit} —number of lines of a given source included into the EH fit.
^d N_{exc} —number of lines of a given source excluded from the EH fit.
^e F_{min} and F_{max} —minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.
^f Δ_{min} and Δ_{max} —minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.
^g The correction factor was fixed to 1.0.

Table 8
 $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit}^c	N_{excl}^d	$F_{\text{min}}-F_{\text{max}}$ (cm^{-1}) ^e	$\Delta_{\text{min}}-\Delta_{\text{max}}^f$ (10^{-3}cm^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3}cm^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3}cm^{-1})	
Mandin [22]	Venus	1–7	FTS	0.99999938	238	43	4469.4–6743.3	0.50–16.0	2.36	2.39	
Baldacci et al. [38]	^{13}C	2,5,6	FTS	0.9999999		3	2209.9–2298.6	1.8	2.42	2.42	
Baldacci et al. [39]	^{13}C	2,5	FTS	1.0000001	79	0	3453.5–3608.0	3.5–3.7	5.27	5.26	
Esplin et al. [33,41]	Esplin et al. [35], 4.3 μm region	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	1,2,3,5,6,7	FTS	0.9999999	769	32	2154.8–2311.1	0.3–5.0	1.16	1.57
Rinsland et al. [58]		1–5	FTS	1.00000006	41	2	1980.5–2611.8	1.5–1.7	0.95	1.90	
Devi et al. [42], Rinsland et al. [52]		1–5	FTS	1.00000001	44	4	1980.5–2611.8	0.32–1.9	1.02	1.82	
Bradley et al. [28]		1,2,3,5,7,9,10	HET	1.0 ⁺	76	0	894.8–1035.1	1.5×10^{-4} – 9.8×10^{-3}	0.002	0.004	
Toth [44]		3–5	FTS	0.99999991	45	1	1224.5–1367.9	0.09–0.16	0.25	0.25	
Jolma [43]	^{13}C	2,3,5,6	FTS	0.99999992	335	0	578.7–722.7	0.01–0.09	0.23	0.26	
Bailly et al. [25]		5	FTS, emission	0.99999981	752	3	2082.5–2305.1	0.03–0.30	0.11	0.22	
Esplin et al. [40]	^{13}C	2,5	FTS	1.0 ⁺	887	0	591.3–1050.4	0.2–10.0	1.03	1.01	
Devi et al. [56]	^{13}C	5	FTS	0.99999998	184	2	1211.7–1375.8	0.01–0.09	0.03	0.04	
Devi et al. [57]	^{13}C	1,2,5	FTS	0.99999997	39	9	2240.6–2288.2	0.03–0.06	0.10	0.11	
Ding et al. [20, 21 (FTS)]	^{13}C	2,5,6	FTS	0.99999998	1242	3	4449.1–8024.5	0.30–2.0	0.86	1.05	
Ding et al. [21, (CRDS)]	Perevalov et al. [14,18]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.0 ⁺	1498	49	5852.0–7035.7	0.6–2.2	1.55	2.03
Miller et al. [29]	^{18}O	2,5	FTS	1.0 ⁺	376	7	4469.4–6743.3	0.12–0.39	0.21	0.31	
Ding et al. [53]	^{13}C	1,2,5	ICLAS	1.00000001	107	7	9153.6–9317.1	3.0–4.0	3.39	4.77	
Perevalov et al. [19]	^{13}C	1–6,10,11	CRDS	1.0 ⁺	603	67*	5852.2–6693.6	0.5–2.2	0.97	1.83	
Toth et al. [24]	$^{18}\text{O}^{13}\text{C}$	2,5,6,10	FTS	1.0 ⁺	259	0	3426.8–3621.3	0.20–0.58	0.28	0.48	
Campargue et al. [50]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.00000001	995	32**	7029.6–7916.9	0.54–0.94	0.65	1.61	
Lyulin et al. [16]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1–12	FTS	1.0 ⁺	476	24	2194.3–4838.5	0.44–0.73	0.85	0.95	
Robert et al. [55]	Venus	3,5	SOIR	1.0 ⁺	23	33	2682.9–2721.2	70.0–80.0	5.89	15.0	
Borkov et al. [49]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1–12	FTS	1.0 ⁺	700	0	3254.2–4680.0	0.8	0.68	0.96	
This work	^{18}O	1–11	CRDS	1.0 ⁺	1378	44***	5867.6–6744.2	0.4–0.8	0.54	0.99	
Number of fitted data									11011	11176	
Number of energy levels checked using the Ritz analysis/number of the EH parameters									4113	81	
RMS of residuals (10^{-3}cm^{-1})									1.13	1.63	
Weighted dimensionless standard deviation χ									1.50	1.67	

^a Isotopologue according to notation: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; and 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

^b FTS—Fourier transform spectroscopy, CRDS—cavity ring down spectroscopy, HET—laser-heterodyne measurements, and SOIR—Solar Occultation for the Infrared Range instrument on board the Venus Express Satellite.

^c N_{fit} —number of lines of a given source included into the EH fit.

^d N_{excl} —number of lines of a given source excluded from the EH fit: *the majority of excluded lines belong to the 31113 and 40014 states perturbed by interpolyad resonance interactions, **some excluded lines belong to the 40014 state perturbed by an interpolyad resonance interaction, and ***all excluded lines belong to the 31113 and 51106 states which are in an interpolyad resonance interaction.

^e F_{min} and F_{max} —minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.

^f Δ_{min} and Δ_{max} —minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.

dimensionless standard deviation is 2.21 and the *rms* of the residuals is 0.00133 cm^{-1} . The *rms* of the residuals for each source is given in the last column of Table 6 (RMS_{GIP}). The residuals between observed and calculated line positions together with measurement uncertainties are plotted in Fig. 7. All the residuals are within $\pm 0.015 \text{ cm}^{-1}$ and spread around zero in a random way.

5.2. $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$

The $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ EH parameters were not refined since their first publication by Chedin in 1979 [13]. Moreover the effective Hamiltonian used in Ref. [13] is formulated only up to fourth order of perturbation theory and some important Coriolis and anharmonic resonance interaction terms are not taken into account. The predictive ability of this EH is on the order of $0.01\text{--}1 \text{ cm}^{-1}$ depending on the energy of the considered vibrational states.

The effective Hamiltonian presented in Refs. [9–11] was used for the present fit. Line positions collected from the literature [16,18,24,27,28,34,37,49–51] and obtained in this work were used in the fit (Table 7). The total number of entries in the data file is over 2250. The data cover the $600\text{--}7917 \text{ cm}^{-1}$ spectral range. The maximal values of the vibrational normal mode excitations are 3, 2 and 7 for ν_1 , ν_2 and ν_3 , respectively. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 78.

Fourty-six of the 134 parameters used in the effective Hamiltonian were fitted, leading to $\chi=1.39$ and an *rms* deviation of 0.00103 cm^{-1} . The *RMS* of the residuals for each source is given in the last column of Table 7 (RMS_{GIP}). The residuals between observed and calculated line positions together with measurement uncertainties are plotted in Fig. 7.

5.3. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

In 2007, we published a global weighted fit of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions [14] which was used to calculate the line positions included into the current version of the CDSD-296 databank [46]. More than 6410 line positions belonging to 69 bands were collected from the literature [19–22,25,28,29,33,35,36,38–44,51,53] and used to derive 61 parameters of a reduced effective Hamiltonian. We obtained $\chi=1.77$ and an *rms* deviation of 0.0017 cm^{-1} . Since that time a number of new laboratory measurements were performed [16,18,27,49,50] and the 20001–00001 band of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ was observed in Mars [54] and Venus [55] spectra.

The new input file of measured line positions (Table 8) gathers the data used in the previous fit, newly published data [16,18,27,49,50,55], data missed in our previous fit [56–58] and data from this work (TW). The total number of entries in the data file is over 11,500 (compared to about 6410 in Ref. [14]). The data cover the $578\text{--}9317 \text{ cm}^{-1}$ spectral range. The maximal values of the vibrational normal mode excitations are 5, 3 and 7 for ν_1 , ν_2 and ν_3 , respectively. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 99.

Eighty-one of the 128 parameters used in the effective Hamiltonian were fitted, leading to $\chi=1.67$ and an *rms* deviation of 0.00163 cm^{-1} . The *RMS* of the residuals for each source is given in the last column of Table 8 (RMS_{GIP}). The

residuals between observed and calculated line positions together with measurement uncertainties are included in Fig. 7.

6. Fitting of the line intensities

All the bands assigned in the present work belong to the $\Delta P=9$ series of transitions. Previous intensity measurements in the $5850\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$ region are limited to five bands of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (00031–00001, 01131–01101 and 3001*i*–00001 ($i=2\text{--}4$)) [17] and are absent for $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. We have performed the fittings of our measured line intensities using the eigenfunctions of the effective Hamiltonians refined in the preceding section. The data of Ref. [17] were also included in our fit of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ line intensities. The used effective operator approach for the line intensity modeling is presented in Refs. [9,59,60] and the computer code used to fit the effective dipole moment parameters is described in Ref. [61].

The fit minimizes the value of the dimensionless standard deviation, χ , defined as

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc})/\delta_i)^2}{N-n}}, \quad (2)$$

where S_i^{obs} and S_i^{calc} are, respectively, observed and calculated values of the intensity for the i th line, $\delta_i = (S_i^{obs} \sigma_i)/100\%$ is the absolute measurement error of i th line and σ_i the measurement error in %, N is the number of fitted line intensities, and n is the number of adjusted effective dipole moment parameters.

Another value used to characterize the quality of the fit is the root mean squares deviation

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc})/S_i^{obs})^2}{N}} 100\%. \quad (3)$$

The uncertainty values are used to weight the intensity values in the fit (Eq. (2)). In the case of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, the uncertainty attached to each of the 198 lines reported in Ref. [17] was used. An estimated value of 10% was used for the uncertainties of the 2621 CRDS line intensities included in the EDM fit. The quality of the data reproduction is illustrated in Fig. 8 for the 3001*i*–00001 bands ($i=2\text{--}4$).

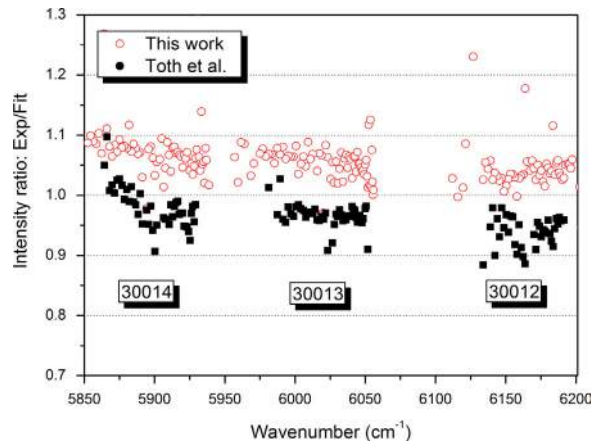


Fig. 8. Ratios of the experimental and fitted line intensities of the 3001*i*–00001 bands ($i=2\text{--}4$) of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. The experimental values were obtained in this work (open circles) or reported in Ref. [17] (full squares).

Table 9Experimental data and results of the line intensity fits for the $\Delta P=9$ series of transitions of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Isotopologue	Ref.	Uncertainty (%) ^a	N_{fit} ^b	N_{exc} ^c	χ	RMS (%) ^d
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	This work	10	2739	118		12.2
	Toth et al. [17]	2.5–25.0	198	0	1.21	4.9
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	This work	10	536	36	1.08	10.7
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	This work	10	1262	116	1.03	10.9

^a See text.^b N_{fit} —number of lines of a given source included in the fit.^c N_{exc} —number of lines of a given source excluded from the fit.^d RMS—root mean square of the residuals for a given source.**Table 10**Effective dipole moment parameters for the $\Delta P=9$ series of transitions of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Parameter ^a	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	Δl_2	Value ^b			Order
					$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	
M	3	0	1	0	−0.26637(45)	−0.2564(11)	−0.25139(59)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	0.91(34)			10^{-2}
κ_2	3	0	1	0	0.99(18)			10^{-3}
b_j	3	0	1	0	0.371(50)		0.297(80)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2323(26)	0.2433(78)	0.2376(35)	10^{-4}
M	1	4	1	0	−0.01051(67)		−0.676(96)	10^{-6}
b_j	1	4	1	0	0.21(11)			10^{-3}
M	0	6	1	0	0.559(69)			10^{-7}
M	0	0	3	0	0.29413(69)	0.3086(18)	0.3130(13)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	−0.167(41)	−0.146(17)	−0.229(12)	
κ_2	0	0	3	0	0.370(15)	0.168(33)	0.233(35)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.23433(64)	0.2462(27)	0.2075(14)	10^{-4}
b_j	1	1	2	1	0.350(11)		0.306(50)	10^{-2}
M	0	3	2	1	−0.0992(16)		−0.1018(49)	10^{-5}
b_j	0	3	2	1	0.1199(76)		0.226(36)	10^{-1}
M	2	−1	2	1	0.235(10)			10^{-5}
M	0	4	1	1	−0.74(23)			10^{-6}

^a The parameters M are given in Debye while the κ_1 and b_j parameters are dimensionless. Only relative signs of the M parameters within a given series of transitions are determined.^b The numbers in parentheses correspond to one standard deviation in units of the last quoted digit.

For $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ isotopologues, only our values are available. The absolute intensity values were obtained taking into account the small relative abundances of these isotopologues in our sample, 0.26% and 0.48% for $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, respectively. These abundance values rely on the stated isotopic abundance of the used sample and on the assumption of a statistical distribution of the C and O atoms within the various isotopic species. Although reasonable, this assumption should be checked (for instance from independent intensity measurements with a sample with different isotopic composition). It is then difficult to provide an error bar on our absolute intensity values of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Obviously, an error on the abundances would have no effect on the quality (χ , RMS) of the fit of the EDM parameters. Practically, we affected an uncertainty of 10% to the line intensities. This value should be considered as an uncertainty on the relative intensities. The characteristics of the input data and the results of the line intensity fits are presented in Table 9. The comparison of the fitted sets of the effective dipole moment parameters of the three studied isotopologues (Table 10) shows that the

principal vibrational parameters are very similar for the three species. This observation gives support to the abundance values used for $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

7. Conclusion

This paper is the second one of a series devoted to the analysis and theoretical modeling of absorption spectrum of carbon dioxide highly enriched in ^{18}O recorded by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy (CW-CRDS) between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm). In Ref. [1], 6452 transitions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ were assigned. In the present work about 4800 transitions were assigned to the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues, leaving about 8000 transitions to be assigned to the seven remaining isotopologues contributing to the spectrum (about 4000 of them are due to $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$). At the final step of the analysis we hope to decrease the percentage of unassigned transitions to less than 5%. This result relies mainly on the high predictive capability of the effective operators models developed for the various CO_2 isotopologues.

The obtained spectral line parameters (positions and intensities) together with those published in the literature were used to refine the effective Hamiltonian parameters of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues and to determine their effective dipole moment parameters for the $\Delta P=9$ series of transitions. The obtained parameters of the effective operators will be used for the generation of a new version of the CDS data bank.

Acknowledgments

The support of the Laboratoire International Associé SAMIA between CNRS (France) and RAS (Russia) is acknowledged. E.V. Karlovets thanks the Embassy of France in Moscow for providing her with Ph.D. grant.

Appendix A. Supplementary information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.11.005>.

References

- [1] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Béguier S, Kassi S, Tashkun SA, et al. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modeling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;130:116–33.
- [2] Eiler JM, Schauble E. $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ in earth's atmosphere. *Geochim Cosmochim Acta* 2004;68:4767–77.
- [3] Eiler JM. Clumped Isotope[®] geochemistry—The study of naturally occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet Sci Lett* 2007;262:309–27.
- [4] Eiler JM. Paleoclimate reconstruction using carbonate isotope thermometry. *Quat Sci Rev* 2011;30:3575–88.
- [5] Huntington KW, Eiler JM, Affek HP, Guo W, Bonifacie M, et al. Methods and limitations of 'clumped' CO_2 isotope ($\Delta 47$) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *J Mass Spectrom* 2009;44:1318–29.
- [6] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, Birk M, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:533–72.
- [7] Kassi S, Campargue A. Cavity Ring Down Spectroscopy with $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity. *J Chem Phys* 2012;137:234201.
- [8] Liu A, Naumenko O, Kassi S, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS of ^{18}O enriched water near 1.6 μm . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:1781–800.
- [9] Teffo JL, Sulakshina ON, Perevalov VI. Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1992;156:48–64.
- [10] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Rothman LS, Tyuterev VIG. Global Fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1998;60:785–801.
- [11] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Lecoutre M, Huet TR, Campargue A, et al. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global treatment of vibrational-rotational spectra and first observation of the $2\nu_1 + 5\nu_3$ and $\nu_1 + 2\nu_2 + 5\nu_3$ absorption bands. *J Mol Spectrosc* 2000;200:162–76.
- [12] Wang L, Perevalov VI, Tashkun SA, Song K-F, Hu S-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800–8500 cm^{-1} region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. *J Mol Spectrosc* 2008;247:64–75.
- [13] Chedin A. The carbon dioxide molecule. Potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum. *J Mol Spectrosc* 1979;76:430–91.
- [14] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region. *J Mol Spectrosc* 2007;241:90–100.
- [15] Perevalov BV, Kassi S, Campargue A, Gao B, Tashkun SA, Perevalov VI. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region. *J Mol Spectrosc* 2008;252:190–7.
- [16] Lyulin OM, Karlovets EV, Jacquemart D, Lu Y, Liu AW, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700–8300 cm^{-1} wavenumber region. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:2167–81.
- [17] Toth RA, Miller CE, Brown LR, Devi VM, Benner DC. Line positions and strengths of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and 7000 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2007;243:43–61.
- [18] Perevalov BV, Perevalov VI, Campargue A. A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}_2^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:2437–62.
- [19] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2006;238:241–55.
- [20] Ding Y, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, Liu AW, Hu SM. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: high-resolution absorption spectrum between 4000 and 9500 cm^{-1} and global fitting of vibration-rotational line positions. *J Mol Spectrosc* 2003;222:276–83.
- [21] Ding Y, Macko P, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, et al. High sensitivity cw-cavity ringdown and Fourier transform absorption spectroscopies of $^{13}\text{CO}_2$. *J Mol Spectrosc* 2004;226:146–60.
- [22] Mandin JY. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm . *J Mol Spectrosc* 1977;67:304–21.
- [23] Bailly D, Rossetti C. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$: High-resolution emission spectra in the 4.5 μm region: rovibrational transitions $0\nu_2\nu_3 \rightarrow 0\nu_2(\nu_3 - 1)$, $\nu_2 = l$. *J Mol Spectrosc* 1984;105:215–28.
- [24] Bailly D, Rossetti C. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$: Emission spectra in the 4.5- μm region. *J Mol Spectrosc* 1984;105:229–45.
- [25] Bailly D, Rossetti C. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: $\Sigma-\Sigma$ and $\Pi-\Pi$ transitions in $\text{CO}_2-\text{N}_2-\text{O}_2$ -He DC discharges from high information emission Fourier spectra. *J Mol Spectrosc* 1986;119:388–97.
- [26] Rothman LS, Hawkins RL, Wattson RB, Gamache RR. Energy-levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon-dioxide bands. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1992;48:537–66.
- [27] Toth RA, Miller CE, Brown LR, Malathy Devi V, Benner DC. Line strengths of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and 6800 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2008;251:64–89.
- [28] Bradley LC, Soohoo KL, Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine CO_2 isotopic species. *J Quantum Electron* 1986;22:234–67.
- [29] Miller CE, Montgomery MA, Onorato RM, Johnstone C, McNicholas TP, Kovaric B, et al. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions. *J Mol Spectrosc* 2004;228:355–74.
- [30] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo J-L. Global fittings of the vibrational-rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 2001;210:137–45.
- [31] Tashkun SA. Global multi-isotopologue fitting of CO_2 vibrational-rotational line positions using a phenomenological mass dependent effective Hamiltonian. Abstracts of the XVII symposium on high resolution molecular spectroscopy. Zelenogorsk, St. Petersburg region, Russia; 2012. p. 67.
- [32] Siemsen KJ. Sequence bands of the isotope $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ laser. *Opt Lett* 1981;6:114–6.
- [33] Esplin MP, Rothman LS. Spectral measurements of high temperature isotopic carbon dioxide in the 4.3 μm region. *J Mol Spectrosc* 1983;100:193–204.
- [34] Bailly D. Décharge électrique continue dans CO_2 , [Thèse]. Paris: Université de Paris-Sud; 1983.
- [35] Esplin MP, Rothman LS. Spectral measurements of high temperature isotopic carbon dioxide in the 4.5 and 2.8 μm regions. *J Mol Spectrosc* 1986;116:351–63.
- [36] Esplin MP, Sakai H, Rothman LS, Vanasse GA, Barowy WM, Huppi RJ. Carbon dioxide line positions in the 2.8 and 4.3 micron regions at 800 Kelvin. AFGL-TR-0046; 1986.
- [37] Maki AG, Chou CC, Evenson KM, Zink LR, Shy JT. Improved molecular constants and frequencies for the CO_2 laser from new high-J regular and hot-band frequency measurements. *J Mol Spectrosc* 1994;167:211–24.
- [38] Baldacchi A, Linden L, Devi VM, Narahari Rao K, Fridovich B. Interpretation of the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ spectrum at 4.4 μm . *J Mol Spectrosc* 1978;72:135–42.

- [39] Baldacci A, Rinsland CP, Smith MAH, Narahari Rao K. Spectrum of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ spectrum at 2.8 μm . *J Mol Spectrosc* 1982;94:351–62.
- [40] Esplin MP, Hoke ML. High resolution Fourier transform spectroscopy technical digest. Washington, DC: Optical Society of America; 78–80.
- [41] Esplin MP, Huppi RJ, Vanasse GA. Spectral measurements of high temperature $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the 4.3 μm region. *Appl Opt* 1982;21:1681–5.
- [42] Devi VM, Rinsland CP, Benner DC. Absolute intensity measurements of CO_2 bands in the 2395–2680 cm^{-1} region. *Appl Opt* 1984;23:4067–75.
- [43] Jolma K. Infrared spectrum of isotopic carbon dioxide in the region of bending fundamental ν_2 . *J Mol Spectrosc* 1985;111:211–8.
- [44] Toth RA. Line positions and strengths of CO_2 in the 1200–1430 cm^{-1} region. *Appl Opt* 1985;24:261–74.
- [45] Bailly D. Private communication; 1997.
- [46] Perevalov VI, Tashkun SA. CDS-296 (carbon dioxide spectroscopic databank): updated and enlarged version for atmospheric applications. In: Proceedings of the 10th HITRAN database conference. Cambridge, MA, USA. (<ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-2008/>); 2008.
- [47] Jacquemart D, Gueye F, Lyulin OM, Karlovets EV, Baron D, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of CO_2 isotopologues from 2200 to 7000 cm^{-1} : I-Characterizing experimental uncertainties of positions and intensities. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:961–75.
- [48] Pan H, Li X-F, Lua Y, Liu A-W, Perevalov VI, Tashkun SA, et al. Cavity ring down spectroscopy of ^{18}O and ^{17}O enriched carbon dioxide near 795 nm. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;114:42–4.
- [49] Borkov YG, Jacquemart D, Lyulin OM, Tashkun SA, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200–4700 cm^{-1} region. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.11.008>, in press.
- [50] Campargue A, Song K-F, Mouton N, Perevalov VI, Kass S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): Line positions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;111:659–74.
- [51] Reinfeld MJ, Flicker H, Goldblatt M. Analysis of the Fourier transform spectrum of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ in the 4.3- and 16- μm regions. *J Mol Spectrosc* 1980;83:175–84.
- [52] Rinsland CP, Benner DC, Devi VM. Measurements of absolute line intensities in carbon dioxide bands near 5.2 μm . *Appl Opt* 1985;24:1644–51.
- [53] Ding Y, Campargue A, Bertseva E, Tashkun S, Perevalov VI. Highly sensitive absorption spectroscopy of carbon dioxide by ICLAS-VESEL between 8800 and 9530 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2005;231:117–23.
- [54] Villanueva G, Mumma MJ, Novak R, Hewagama T. Discovery of multiple bands of isotopic CO_2 in the prime spectral regions used when searching for CH_4 and HDO on Mars. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:883–94.
- [55] Robert S, Borkov YG, Vander Auwera J, Drummond R, Mahieux A, Wilquet V, et al. Assignment and rotational analysis of new absorption bands of the carbon dioxide isotopologues in Venus spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;114:29–41.
- [56] Devi VM, Benner DC, Smith MAH, Rinsland CP. Pressure broadening and pressure shift coefficients in the $2\nu_2$ and ν_1 bands of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1998;60:771–83.
- [57] Devi VM, Benner DC, Smith MAH, Rinsland CP. Nitrogen broadening and shift coefficients in the 4.2–4.5- μm bands of CO_2 . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2003;76:289–307.
- [58] Rinsland CP, Benner DC, Devi VM, Ferry PS, Sutton CH, Richardson DJ. Atlas of high resolution infrared spectra of carbon dioxide: February 1984 edition. NASA Technical Memorandum 85764; 1984. p. 478.
- [59] Perevalov VI, Lobodenko EI, Lyulin OM, Teffo JL. Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1995;171:435–52.
- [60] Teffo JL, Lyulin OM, Perevalov VI, Lobodenko EI. Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities. *J Mol Spectrosc* 1998;187:28–41.
- [61] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Tyuterev VG. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;62:571–98.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : Part III—Analysis and theoretical modeling of the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra



E.V. Karlovets^{a,b}, A. Campargue^{a,*}, D. Mondelain^a, S. Kassi^a,
S.A. Tashkun^b, V.I. Perevalov^b

^a Université Grenoble 1/CNRS, UMR5588 LIPhy, Grenoble F-38041, France

^b Laboratory of Theoretical Spectroscopy, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Science, 1, Akademichian Zuev square, 634021 Tomsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 October 2013

Received in revised form

7 November 2013

Accepted 10 November 2013

Available online 20 November 2013

Keywords:

Carbon dioxide

CO_2

Isotopologue

Global modeling

Cavity Ring Down Spectroscopy

HITRAN

CDSD

ABSTRACT

More than 19,700 transitions belonging to 11 isotopologues of carbon dioxide have been assigned in the room temperature absorption spectrum of highly ^{18}O enriched carbon dioxide recorded by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm). This third and last report is devoted to the analysis of the bands of five ^{17}O containing isotopologues present at very low concentration in the studied spectra: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (627, 728, 637, 738 and 727 in short hand notation). On the basis of the predictions of effective Hamiltonian models, a total of 1759, 1786, 335, 273 and 551 transitions belonging to 24, 24, 5, 4 and 7 bands were rovibrationally assigned for 627, 728, 637, 738 and 727, respectively. For comparison, only five bands were previously measured in the region for the 728 species. All the identified bands belong to the $\Delta P=8$ and 9 series of transitions, where $P=2V_1+V_2+3V_3$ is the polyad number (V_i are vibrational quantum numbers). The band-by-band analysis has allowed deriving accurate spectroscopic parameters of 61 bands from a fit of the measured line positions. Two interpolyad resonance perturbations were identified.

Using the newly measured line positions and those collected from the literature, the global modeling of the line positions within the effective Hamiltonian approach was performed and a new set of Hamiltonian parameters was obtained for the $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues. For the five studied isotopologues, the effective dipole moment parameters of the $\Delta P=8$ and 9 series were derived from a global fit of the measured line intensities. The obtained results will be used for the improvement of the quality of the line positions and intensities in the most currently used spectroscopic databases of carbon dioxide.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

This contribution is the third and last one devoted to the analysis of the absorption spectrum of enriched carbon dioxide highly in ^{18}O that we recorded by very high

* Corresponding author. Tel.: +33 4 7651 43 19; fax: +33 4 76 63 54 95.
E-mail address: Alain.Campargue@ujf-grenoble.fr (A. Campargue).

sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy (CW-CRDS) between 5851 and 6990 cm^{-1} (1.71–1.43 μm) [1,2]. In a first report, the analysis and modeling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions and line intensities were published [1]. The second contribution was devoted to three multiply substituted isotopologues: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [2]. This paper deals with the analysis and theoretical modeling of the spectra of ^{17}O containing isotopologues: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Indeed, the used sample presented not only high ^{18}O enrichment (more than 50% of the oxygen atoms) but also a significant enrichment in ^{17}O (about 2%). Although very small (between 2×10^{-4} and 2×10^{-2}), the relative concentrations of the five studied ^{17}O isotopologues were significantly higher than their natural values. This ^{17}O enrichment combined with the very high sensitivity of the recorded spectra (routine sensitivity better than $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$) has allowed for the detection of a large amount of new bands for the five above listed ^{17}O isotopologues. This last contribution is devoted to their assignment and analysis.

2. Experiment

Our fibered CW-CRDS spectrometer is described in detail in Ref. [3] while the data acquisition has been presented in Ref. [1]. The routine sensitivity of the

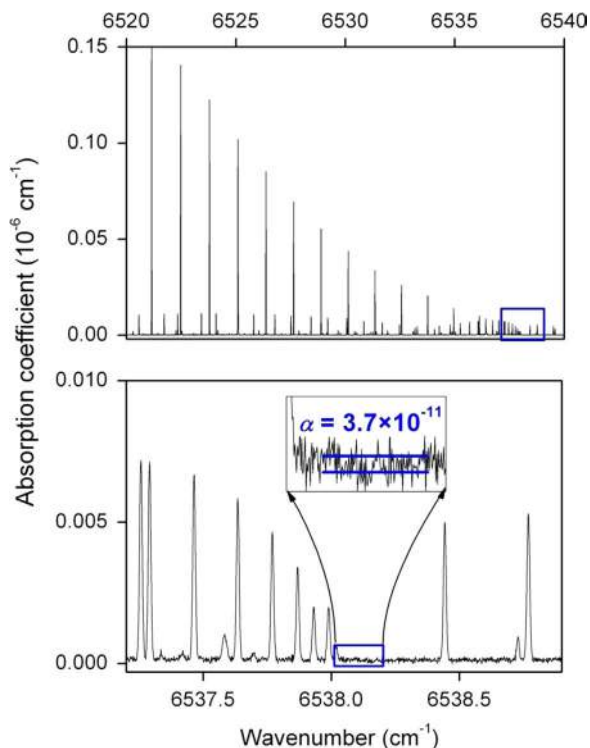


Fig. 1. CRDS spectrum of carbon dioxide enriched in ^{18}O at a pressure of 0.20 Torr. The Q branch of the 11122-00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ at 6537.102 cm^{-1} is observed superimposed to the newly observed strong R branch of the 11122-00001 band of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ at 6505.30 cm^{-1} .

Table 1

Relative isotopic abundances of the five ^{17}O isotopologues of CO_2 in the studied sample

Isotopologue	Abundance (%)
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (727)	0.040
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627)	1.87
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (728)	2.01
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637)	0.020
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (738)	0.020

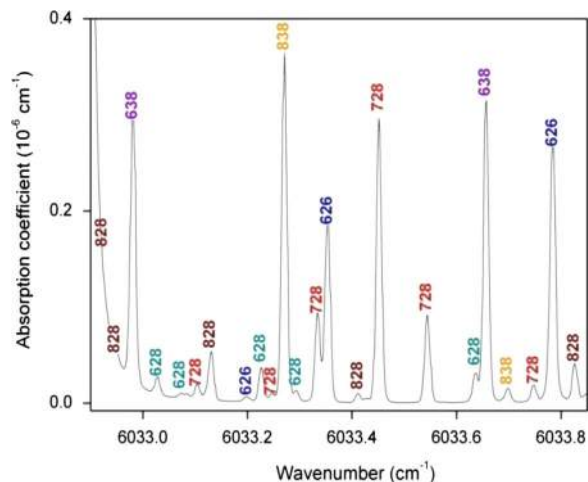


Fig. 2. CW-CRDS spectrum of ^{18}O enriched carbon dioxide recorded at 5 Torr near 6033 cm^{-1} . In the 1 cm^{-1} wide displayed interval, lines due to six isotopologues are assigned.

Table 2

Impurities identified in the studied spectrum between 5851 and 6990 cm^{-1} with corresponding number of lines and rough estimation of their relative concentrations.

Impurities	Number of observed transitions	Relative abundance ($\times 10^{-4}$)
Carbon monoxide		
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	23	1.5
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	15	0.07
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	32	3.3
Water		
H_2^{16}O	789	2–10
H_2^{18}O	200	0.1–0.5
H_2^{17}O	29	$\sim 10^{-2}$
HD^{16}O	217	~ 1
Methane		
$^{12}\text{CH}_4$	26	1.6
$^{12}\text{CH}_3\text{D}$	22	0.9

recordings ranges between 4×10^{-11} and $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ as illustrated in Fig. 1.

The wavenumber scale of the spectra was calibrated with the help of a wavelength meter and highly accurate reference positions of CO_2 and H_2O lines (present as impurities) as provided by the HITRAN database [4].

The uncertainty of the wavenumber calibration is believed to be less than $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The line centers and intensities were determined using an interactive least squares multi-line fitting program assuming a Voigt function for the line profile (see Ref. [1] for details).

Two series of spectra were recorded for pressure values of 0.20 and 5.0 Torr. The temperature of the different recordings was observed to vary by $\pm 0.5 \text{ K}$ around an average value of 295.9 K. The CO_2 sample (from Sigma-Aldrich) has a stated chemical purity better than 99.9% while the stated relative abundance of the oxygen atoms

is: ^{16}O : 47.3%, ^{17}O : 2.0% and ^{18}O : 50.7%. The relative abundances of the five isotopologues studied in this paper are presented in Table 1. They were obtained assuming a statistical distribution of the O atoms in the various CO_2 isotopologues. The validity of this assumption can be tested using the intensities of the 2925 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ lines and 662 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ lines identified in the spectrum. Using their corresponding intensities provided in the HITRAN database, we obtained a relative abundance of 23.7% for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ to be compared to its calculated statistical value of 22.15%. The $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ relative abundance was found in

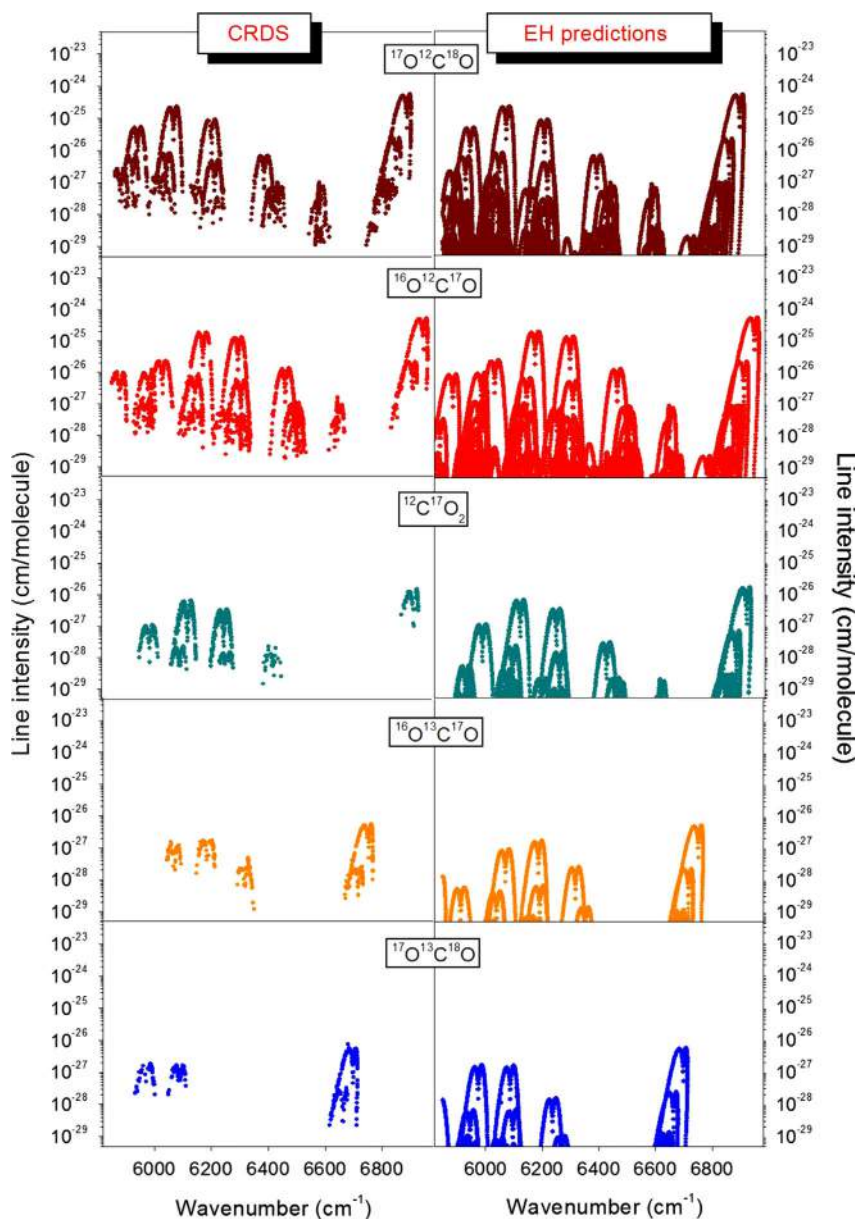


Fig. 3. Overview comparison between the transitions of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ assigned in the present study between 5850 and 7000 cm^{-1} (left panels) and the corresponding spectra predicted within the framework of the effective operator approach (right panels). Line intensities correspond to the relative abundance of the various isotopologues in our sample (see Table 1).

perfect agreement with its statistical value based on a “natural” $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ relative abundance (0.0111).

3. Rovibrational assignment

The high dynamics on the intensity scale provided by the CRDS technique and the use of two pressure samples allowed detecting lines with intensities ranging over five orders of magnitude. As a result, the resulting global line list includes more than 20,700 entries (about 17 lines/ cm^{-1}) which made the assignment particularly laborious. The spectral congestion illustrated in Fig. 2, is due to the superposition of lines of eleven of the 12 stable CO_2 isotopologues (only $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ lines could not be identified) and trace gas species present as impurities in the sample. By comparison with Refs. [4,5], lines of the various oxygen isotopologues of CO and H_2O , of methane (near 6000 cm^{-1}) and even 15 lines of hydrogen cyanide (near 6500 cm^{-1}) were identified. The abundance values of the identified impurities were estimated from the ratio of their integrated absorption coefficient by the line intensity value provided in the HITRAN database (Table 2). Their overall concentration is on the order of 0.1%.

The assignments were carried out on the basis of the prediction of the global effective Hamiltonian (EH) model [6–8]. The parameters of the effective Hamiltonians for the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopologues were taken from Refs. [9,10], respectively, and those for the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues were obtained using isotopic extrapolation method presented in Ref. [11]. Line intensity predictions were also crucial in the assignment process. In the case of the $\Delta P=9$ series of transitions, line intensities were calculated using the respective effective dipole moment (EDM) parameters of the principal isotopologue [12] whereas in the case of the $\Delta P=8$ series of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, the calculated relative intensities were used.

Fig. 3 shows an overview comparison between the observed and predicted spectra of the five considered isotopologues. The experimental line lists are provided as Supplementary material. They include the rovibrational assignments and the positions and intensities calculated after a new fit of the EH and EDM parameters (see Sections 5 and 6). Table 3 compares to the present results the numbers of bands and transitions previously reported in the literature.

Overall, 1759 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ transitions belonging to 24 bands were assigned. The overall list is shown in Fig. 4 where previous observations by Fourier Transform Spectroscopy (FTS) of highly ^{17}O enriched carbon dioxide [13] and by CW-CRDS of natural carbon dioxide [14] are highlighted. Eight of these bands were previously reported by

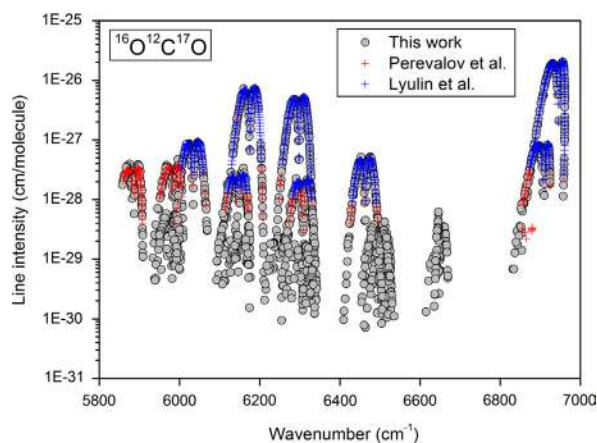


Fig. 4. Overview of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by FTS and CW-CRDS [13,14] are highlighted (crosses) and superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ in natural relative abundance (7.34×10^{-4}).

Table 3

Comparison of the number of transitions and bands of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ reported in the literature and obtained in this work in the 5851–6990 cm^{-1} region.

Isotopologue	Previous/this work	Technique/enrichment	Number of transitions	Number of bands
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	Lyulin et al. [13]	FTS/ ^{17}O and ^{18}O	731	8
	Perevalov et al. [14]	CW-CRDS/natural	767	11
	This work	CW-CRDS/^{18}O	1759	24
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	de Ghellinck d'Elseghe Vaernewijck et al. [15,16]	OPO–Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	261	4
	Lyulin et al. [13]	FTS/ ^{17}O and ^{18}O	314	4
	This work	CW-CRDS/^{18}O	1786	24
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	Perevalov et al. [10]	CW-CRDS/natural and ^{13}C	115	2
	Perevalov et al. [17]	CW-CRDS/ ^{13}C	404	11
	Ding et al. [18]	CW-CRDS/ ^{13}C	266	3
	Perevalov et al. [19]	CW-CRDS/natural and ^{13}C	249	3
	This work	CW-CRDS/^{18}O	335	5
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Perevalov et al. [17]	CW-CRDS/ ^{13}C	130	3
	This work	CW-CRDS/^{18}O	273	4
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	Lyulin et al. [13]	FTS/ ^{17}O and ^{18}O	621	7
	de Ghellinck d'Elseghe Vaernewijck et al. [15,16]	OPO–Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	398	4
	This work	CW-CRDS/^{18}O	551	7

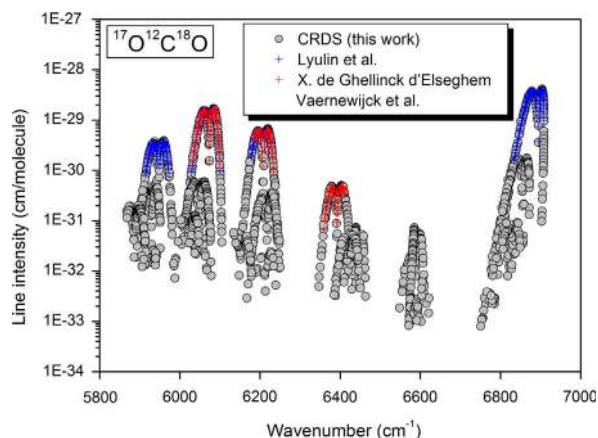


Fig. 5. Overview of the $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by FTS [13] (blue crosses) and OPO-Femto-FT-CEAS [15,16] (red crosses) are superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in natural relative abundance (1.47×10^{-6}). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

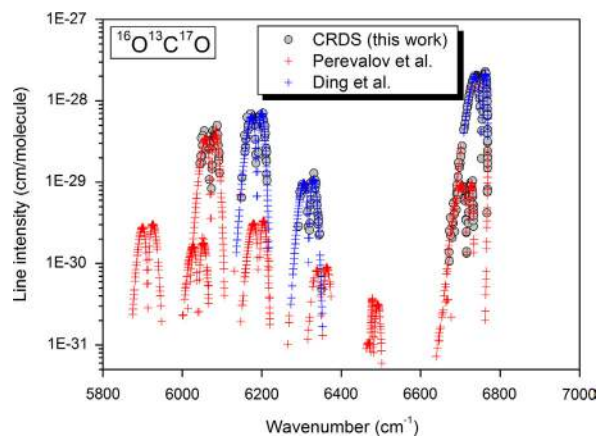


Fig. 6. Overview of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by FTS and CW-CRDS [10,17–19] are highlighted (crosses) and superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ in natural relative abundance (8.25×10^{-6}).

both FTS and CW-CRDS and three additional bands were reported only from CW-CRDS spectra. Among the newly observed bands, note the two perpendicular bands: 11121-00001 and 11122-00001 at 6646.94 and 6505.30 cm^{-1} , respectively. The new detection of these bands in the 0.20 Torr spectra (see Fig. 1) with a $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ relative abundance of only about 2% is a nice illustration of the sensitivity of the analyzed spectra. Fig. 4 shows that a large amount of the new lines are high rotational transitions of the previously observed bands.

1786 transitions belonging to 24 bands were assigned to $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (Fig. 5). Only five of them were previously reported from ^{17}O enriched carbon dioxide spectra: the 3001*i*-00001 ($i=1-3$) bands of the tetrad were studied using OPO-Femto-FT-CEAS [15,16] and the 3001*i*-00001

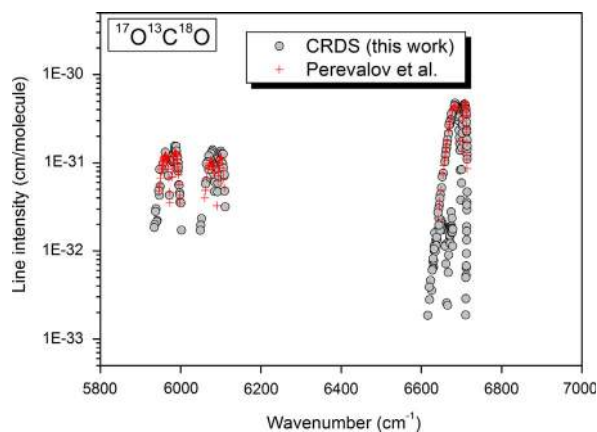


Fig. 7. Overview of the $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by CW-CRDS [17] are highlighted (crosses) and superimposed to the present CW-CRDS measurements. Line intensities are given for $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ in natural relative abundance (1.68×10^{-8} [20]).

($i=2-4$) bands of the same tetrad and the 00031-00001 band were measured by FTS [13].

The $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues have a very small relative abundance in our sample (less than 5×10^{-4}). Only five $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ bands (335 lines) and four $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bands (273 lines) were assigned. All assigned bands of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ were reported before using the same CW-CRDS spectrometer but with natural and ^{13}C enriched samples [10,17–19] (Fig. 6). In the case of $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, three of the four assigned bands were analysed by CW-CRDS in Ref. [17] and the 01131-01101 hot band is assigned for the first time (Fig. 7).

Before this work, seven bands of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ were known in the 5850–7000 cm^{-1} spectral region from FTS [13] and OPO-Femto-FT-CEAS spectra of ^{17}O enriched samples [15,16]. They are presented in Fig. 8. In addition, two hot bands of this isotopologue 3111*i*-01101 ($i=2, 3$) were reported in Refs. [15,16] but our calculations show that their assignments are wrong (the reported band centers are shifted by about 9 and 20 cm^{-1} from their correct values). As a result of a relative concentration on the order of 4×10^{-4} , only the four strongest of the previously known $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ bands, (30013-00001, 30012-00001, 30011-00001 and 00031-00001) were assigned in our spectra. We take advantage of the present work to complete our set of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ line positions with recent assignments obtained in the same region from the analysis of our CW-CRDS spectrum of ^{17}O enriched water where $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ was present as an impurity [21]. Five $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ bands including the newly observed 31112-01101 band were assigned in the water spectrum. These data are included in Fig. 8 and used in the forthcoming band by band analysis.

4. Band-by-band analysis

As far as a vibrational state can be considered as isolated, the vibration-rotational energy levels can be

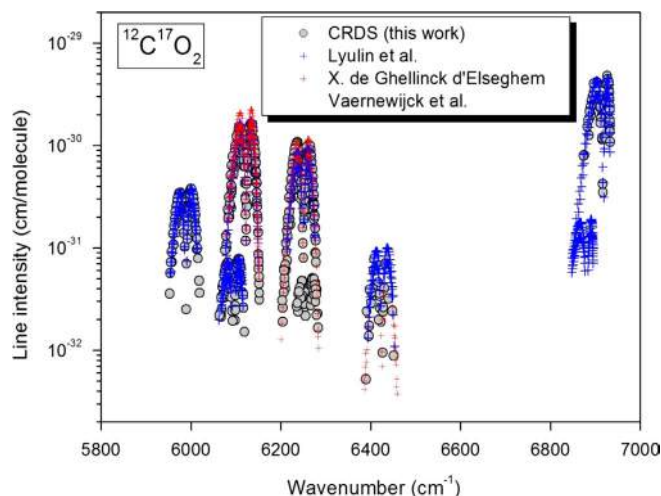


Fig. 8. Overview of the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ observations between 5850 and 7000 cm^{-1} . The previous observations by FTS [13] (blue crosses) and OPO–Femto–FT–CEAS [15,16] (red crosses) are superimposed to the present CW–CRDS measurements. Line intensities are given for $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ in natural relative abundance (1.37×10^{-7}). Calculated intensity values were used for the CRDS data obtained from ^{17}O enriched water spectra [21] because the abundance of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ present as an impurity in water was unknown (see text). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

expressed as:

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3, \quad (1)$$

where J is the total angular momentum quantum number, G_v is the vibrational term value, B_v is the rotational constant, D_v and H_v are centrifugal distortion constants.

The spectroscopic parameters of the upper states of the different isotopologues were fitted to the measured line positions. The retrieved constants resulting from the band by band analysis procedure are listed in Tables 4–8 for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, respectively. The bands are ordered according to the upper vibrational term value. As the e and f sub-bands may be perturbed in a different way, different sets of spectroscopic parameters were fitted for the e and f levels. The lower state rotational constants were constrained to the literature values [22–24]. (In the case of the 03331–03301 band of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, only a few lines were measured which prevented to fit the upper state constants. We provide in Table 5 the lower state constants predicted using the global effective Hamiltonian.)

All RMS values of the $(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{fit}})$ deviations included in Tables 4–8 are within 10^{-3} cm^{-1} , which is very satisfactory considering the weakness of the considered transitions and our claimed accuracy of $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ on the line positions. The list of measured positions with assignments and $(\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{fit}})$ values is provided as Supplementary material. This archive file includes for each band, the fitted spectroscopic parameters of the upper state with corresponding errors (in % and in cm^{-1}), lower state parameters and RMS values of the fit together with the observed, calculated and EH values for the line positions.

Interpolyad anharmonic resonance perturbations were found to affect one band of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ asymmetric isotopologues (Table 9). The interpolyad anharmonic resonance interaction between the 30013

and 50006 vibrational states of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ was already discussed in Ref. [13].

5. Global fitting of the line positions

Our measured line positions were gathered with all the position measurements available in the literature and used for the refinement of the EH parameters of three isotopologues: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. For the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ species, the position values obtained in this work were already included as input data for the global fit of the respective EH parameters [25]. For the global modeling of the line positions, the GIP computer code was used [7]. When necessary, the input position values of some experimental sources were corrected using the correction factors determined with the help of the RITZ computer code [26], applied simultaneously to all collected sources of carbon dioxide line positions. The initial sets of the EH parameters were obtained by isotopic extrapolation of that of the principal isotopologue [11]. The weighted fits were performed taking into account of the claimed uncertainties of the line position determination in the respective references. In the cases when these uncertainties are not presented clearly, the weighting was based on the reported RMS errors of the band by band fits of the spectroscopic constants. The fitted EH parameters of the three considered isotopologues and their standard errors are provided as Supplementary material.

5.1. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

The existing set of EH parameters of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ was published by Chedin in 1979 [27]. The effective Hamiltonian used in Ref. [27] was formulated only up to the fourth order of perturbation theory and some important Coriolis and anharmonic resonance interaction terms were not

Table 4Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2 I_2V_3 r \epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Ref.							
00001e	0.0	0.37861462	1.26428	0	[22]							
01101e	664.72914	0.37902973	1.26216	0	[22]							
01101f	664.72914	0.37961283	1.27387	0	[22]							
10002e	1272.28663	0.37870010	1.46815	0	[22]							
02201e	1329.843	0.380030	1.31	0	[22]							
02201f	1329.843	0.380030	1.30	0	[22]							
10001e	1376.02747	0.37877938	1.08312	0	[22]							
State ($V_1V_2 I_2V_3 r \epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P-P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous work ^f
P=8												
10022e	5885.32060 (12)	0.37292536 (30)	1.4789 (11)	0	10022e-00001e	8-0	5885.32060 (12)	P30/R52	61/71	0.51		P
10021e	5986.128713 (90)	0.37271694 (24)	1.0677 (11)	0	10021e-00001e	8-0	5986.128713 (90)	P50/R47	69/69	0.40		P
P=9												
30014e	6033.47614 (10)	0.37704212 (33)	1.9517 (25)	0.961 (50)	30014e-00001e	9-0	6033.47614 (10)	P61/R54	99/101	0.44		P, L
30013e	6175.951623 (71)	0.37498388 (19)	1.5501 (10)	1.109 (14)	30013e-00001e	9-0	6175.951623 (71)	P59/R70	105/106	0.36		P, L
30012e	6298.112530 (69)	0.37531443 (16)	0.91110 (82)	0.514 (11)	30012e-00001e	9-0	6298.112530 (69)	P68/R74	120/127	0.37		P, L
30011e	6463.480404 (92)	0.37675465 (28)	0.6948 (19)	0.636 (33)	30011e-00001e	9-0	6463.480404 (92)	P63/R64	107/115	0.44		P, L
11122e	6505.30254 (11)	0.37328131 (32)	1.4027 (16)	0	11122e-00001e	9-0	6505.30254 (11)	P45/R46	54/64	0.43		
11122f	6505.30280 (16)	0.37411531 (38)	1.4730 (16)	0	11122f-00001e	9-0	6505.30280 (16)	Q51	35/38	0.47		
11121e	6646.93855 (19)	0.37302948 (57)	1.1717 (30)	0	11121e-00001e	9-0	6646.93855 (19)	P34/R44	38/45	0.65	1	
11121f	6646.93959 (26)	0.37383347 (75)	1.1315 (37)	0	11121f-00001e	9-0	6646.93959 (26)	Q48	35/39	0.74	2	
00031e	6945.597515 (88)	0.36967212 (14)	1.25529 (37)	0	00031e-00001e	9-0	6945.597515 (88)	P68/R62	100/102	0.48		P, L
11121e	6646.93938 (58)	0.3730251 (26)	1.149 (23)	0	11121e-01101e	9-1	5982.21024 (58)	P15/R32	10/11	0.66		
11121f	6646.93871 (64)	0.3738402 (43)	1.196 (44)	0	11121f-01101f	9-1	5982.20957 (64)	P30/R28	9/10	0.66		
P=10												
31114e	6641.33291 (24)	0.37673398 (73)	1.6139 (43)	0	31114e-01101e	10-1	5976.60377 (24)	P45/R39	31/35	0.64		
31114f	6641.33381 (26)	0.37831259 (73)	1.7912 (37)	0	31114f-01101f	10-1	5976.60467 (26)	P46/R37	30/34	0.65		
31113e	6810.89444 (15)	0.37534533 (55)	1.2067 (47)	-2.03 (10)	31113e-01101e	10-1	6146.16530 (15)	P56/R55	69/76	0.51		P, L
31113f	6810.89385 (16)	0.37665538 (39)	1.3653 (19)	0	31113f-01101f	10-1	6146.16471 (16)	P47/R47	61/69	0.56		P, L
31112e	6972.728679 (93)	0.37546064 (18)	1.08669 (59)	0	31112e-01101e	10-1	6307.999540 (93)	P56/R59	82/87	0.50		P, L
					31112e-01101f	10-1		Q16	5/11			
31112f	6972.728468 (71)	0.37679681 (15)	1.05813 (51)	0	31112f-01101f	10-1	6307.999330 (71)	P58/R56	88/90	0.41		P, L
					31112f-01101e	10-1		Q13	7/8			
31111e	7160.43924 (15)	0.37634425 (40)	0.9263 (18)	0	31111e-01101e	10-1	6495.71010 (15)	P47/R49	47/55	0.52		
31111f	7160.43994 (18)	0.37788965 (51)	0.8906 (26)	0	31111f-01101f	10-1	6495.71080 (18)	P41/R45	48/54	0.57		
01131f	7573.09230 (21)	0.37070963 (32)	1.2673 (10)	0	01131f-01101f	10-1	6908.36316 (21)	P60/R39	45/74	0.57	3	P, L
01131e	7573.09249 (22)	0.37017054 (54)	1.2406 (27)	0	01131e-01101e	10-1	6908.36335 (22)	P47/R38	35/63	0.52		P, L
P=11												
40014e	7397.75813 (27)	0.37542785 (88)	1.8358 (67)	0	40014e-10002e	11-2	6125.47150 (27)	P37/R31	21/22	0.44		
32213f	7450.9696 (14)	0.3769769 (84)	1.34 (10)	0	32213f-02201f	11-2	6121.1266 (14)	P11/R26	8/8	0.95		
40013e	7525.82030 (13)	0.37434176 (40)	0.9809 (22)	0	40013e-10001e	11-2	6149.79283 (13)	P45/R44	26/32	0.52		
					40013e-10002e	11-2	6253.53367 (13)	P44/R33	34/38			
32212e	7641.74192 (43)	0.3769195 (16)	1.467 (11)	0	32212e-02201e	11-2	6311.89892 (43)	P37/R38	11/12	0.74		
32212f	7641.74270 (46)	0.3769104 (16)	1.1097 (99)	0	32212f-02201f	11-2	6311.89970 (46)	P37/R39	16/17	0.67		
40012e	7676.42510 (22)	0.37590824 (70)	0.6817 (38)	0	40012e-10001e	11-2	6300.39763 (22)	P40/R45	34/42	0.69		
32211e	7851.0325 (34)	0.377802 (35)	1.85 (67)	0	32211e-02201e	11-2	6521.1895 (34)	P10/R19	7/7	0.76		

Table 4 (continued)

State (V_1V_2 $\frac{1}{2}V_3$ r ϵ)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P \rightarrow P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous work ^f
32211f	7851.0370 (14)	0.377499 (24)	1.22 (82)	0	32211f-02201f	11-2	6521.1940 (14)	P19/R33	6/6	0.63		
40011e	7872.4203 (18)	0.3773072 (60)	0.415 (42)	0	40011e-10001e	11-2	6496.3928 (18)	R33	8/9	0.73		
02231e	8201.031377 §				02231e-02201e	11-2	6871.188377§	P36	/6		4	P
02231f	8201.031332 §				02231f-02201f	11-2	6871.188332§	P36	/6			P

Notes: The confidence interval (1 SD) between parentheses, is given the in the unit of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^b Observed branches with the corresponding maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines included in the fit.

^d RMS of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3} cm^{-1} .

^e 1 – Interpolated anharmonic interactions with 31114e (energy levels crossing at $J=39$). 2 – Interpolated anharmonic interactions with 31114f (energy levels crossing at $J=36$). 3 – The e and f components are blended up to $J=6$ in the P -branch and up to $J=29$ in the R -branch. Unresolved lines were excluded from the fit, 4 – All the e and f components are not resolved.

^f Previous reports: L: Ref. [13]; P: Ref. [14].

§ A few lines observed, the given G_v and ΔG_v values are EH values.

taken into account. The predictive ability of this set of parameters is on the order of $0.01\text{--}1 \text{ cm}^{-1}$ depending on the vibrational excitation.

The input file of the measured line positions used in our fit (Table 10) consists of the data published in Refs. [13,15,16,23,25,28–32] and data from this work. Overall, 9754 line positions were measured between 571 and 8197 cm^{-1} . The maximal value of the vibrational normal mode excitation is 4 for all modes. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 98. In the first column of Table 10, the sources of the input data are presented. A given reference may be attached to several sources according to the sets of spectra analyzed. The second column indicates the type of gas samples used for the recordings, the third column lists isotopologues found in the samples, and the fourth column specifies the experimental technique. Statistically significant line position correction factors found from the Ritz analysis of the most abundant isotopologues are given in column 5. Columns 6 and 7 contain numbers of accepted and excluded transitions, respectively. Wavenumber range of each source is given in column 8. Minimal and maximal measurement uncertainties are given in column 9 in units of 10^{-3} cm^{-1} . Finally, RMS errors for each source are listed in column 10 in units of 10^{-3} cm^{-1} (RMS_{RITZ}). The four last rows of the table contain number of input line positions, number of energy levels used to fit line positions, RMS of the residuals in units of 10^{-3} cm^{-1} , and the weighted dimensionless standard deviation χ of the fit. The data rejected by the RITZ analysis were excluded from the fits.

4139 energy levels are involved in the data file of 9754 measured line positions used to fit the EH parameters. They can be partitioned into N_s independent sets or spectroscopic networks, each of them being connected internally by transitions of the data file (similarly to the MARVEL approach developed in Ref. [33]). The largest set includes 3563 energy levels which are connected with 9456 transitions. The 576 remaining energy levels corresponding to 298 measured transitions are scattered on a large number of small spectroscopic networks which were not analyzed.

During the fitting process, 63 parameters were varied. The resulting weighted dimensionless standard deviation of the fit is 1.40 and the RMS of the residuals is 0.00108 cm^{-1} . The $(v_{obs} - v_{EH})$ residuals corresponding to the line positions used as input data are plotted in the upper panel of Fig. 9, together with measurement uncertainties.

5.2. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$

The set of the EH parameters derived by Chedin [27] was refined in our previous paper [10] using published line positions from Refs. [10,18,19,34–38]. The refined set of parameters was used for the calculation of the line positions included in the current version of the CDS-296 databank [39]. Since that time a number of new laboratory measurements have become available [13,17,25,40,41].

The new fit of the effective Hamiltonian parameters involved all published data [13,17–19,25,34–41] and data obtained in this work (see Table 11). Overall, 4258 line positions were reported between 617 and 7917 cm^{-1} . The maximal value of the vibrational normal mode excitations are 4, 3 and 3 for V_1 , V_2 and V_3 , respectively. The number of

Table 5

Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$			$H_v \times 10^{12}$			Ref.		
00001e	0.0	0.356931872	1.11566	0			0			[23]		
01101e	659.701654	0.357347188	1.13217	0			0			[23]		
01101f	659.701654	0.357868213	1.13798	0			0			[23]		
10002e	1244.594135	0.356737834	1.26346	0.192			0.192			[23]		
02201e	1319.818	0.358276600	1.19470	-0.245			-0.245			[23]		
02201f	1319.818	0.358276600	1.15598	0.049			0.049			[23]		
10001e	1355.654216	0.357407042	0.97108	0.210			0.210			[23]		
03301e	1980.2757 ^a	0.35894276	1.19206	0			0			This work ^a		
03301f	1980.2757 ^a	0.35894255	1.19057	0			0			This work ^a		
State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P'-P''$	ΔG_v^b	Observed lines ^c	η/N^d	RMS ^e	Note ^f	Previous work ^g
P=8												
10021e	5930.28915 (12)	0.35171833 (37)	0.9449 (20)	0	10021e-00001e	8-0	5930.28915 (12)	P46/R43	64/64	0.51		
P=9												
30014e	5946.97861 (10)	0.35482043 (30)	1.6688 (21)	0.472 (37)	30014e-00001e	9-0	5946.97861 (10)	P65/R59	108/109	0.49		L
30013e	6073.761161 (97)	0.35331366 (28)	1.1968 (17)	1.009 (26)	30013e-00001e	9-0	6073.761161 (97)	P65/R67	114/123	0.49	1	L, X ₁ , X ₂
30012e	6207.76048 (10)	0.35441221 (25)	0.8035 (15)	0.3345 (23)	30012e-00001e	9-0	6207.76048 (10)	P68/R66	104/106	0.43		L, X ₂
30011e	6391.96188 (11)	0.35566762 (21)	0.55532 (78)	0	30011e-00001e	9-0	6391.96188 (11)	P58/R52	94/96	0.56		X ₂
11122e	6440.84194 (17)	0.35174275 (39)	1.2280 (16)	0	11122e-00001e	9-0	6440.84194 (17)	P35/R53	47/53	0.63		
11122f	6440.84247 (13)	0.35244951 (32)	1.2846 (14)	0	11122f-00001e	9-0	6440.84247 (13)	Q50	35/35	0.38		
11121e	6586.13178 (14)	0.35191686 (34)	1.0237 (15)	0	11121e-00001e	9-0	6586.13178 (14)	P41/R50	55/56	0.55		
11121f	6586.13135 (10)	0.35269105 (19)	1.00843 (65)	0	11121f-00001e	9-0	6586.13135 (10)	Q56	39/39	0.30		
00031e	6893.712316 (70)	0.348514663 (79)	1.10796 (16)	0	00031e-00001e	9-0	6893.712316 (70)	P81/R67	123/123	0.43		L
11121e	6586.13152 (76)	0.3519191 (32)	1.019 (30)	0	11121e-01101e	9-1	5926.42987 (76)	P25/R29	12/12	0.53		
11121f	6586.13151 (27)	0.3526754 (18)	0.984 (25)	0	11121f-01101f	9-1	5926.42987 (27)	P20/R29	9/9	0.68		
P=10												
31114e	6547.22988 (23)	0.35478555 (79)	1.4168 (46)	0	31114e-01101e	10-1	5887.52823 (23)	P25/R42	41/41	0.71		
31114f	6547.22893 (22)	0.3560364 (12)	1.679 (17)	0.303 (58)	31114f-01101f	10-1	5887.52728 (22)	P25/R44	51/54	0.67		
31113e	6708.65831 (15)	0.35384052 (53)	1.0881 (40)	-1.074 (82)	31113e-01101e	10-1	6048.95666 (15)	P50/R59	76/76	0.62		
31113f	6708.65764 (13)	0.35497236 (32)	1.1716 (16)	0	31113f-01101f	10-1	6048.95599 (13)	P47/R50	71/75	0.57		
31112e	6878.33146 (13)	0.35436302 (28)	0.9723 (10)	0	31112e-01101e	10-1	6218.62981 (13)	P58/R52	76/76	0.63		
31112f	6878.33112 (11)	0.35562924 (25)	0.9456 (10)	0	31112f-01101f	10-1	6218.62947 (11)	P51/R52	64/67	0.47		
31111e	7081.59558 (20)	0.35526211 (73)	0.8564 (47)	0	31111e-01101e	10-1	6421.89393 (20)	P41/R32	38/44	0.58		
31111f	7081.59570 (16)	0.35675307 (42)	0.8359 (22)	0	31111f-01101f	10-1	6421.89405 (16)	P48/R42	42/49	0.51		
12221e	7237.54470 (51)	0.3529443 (21)	1.195 (16)	0	12221e-01101e	10-1	6577.84305 (51)	R23				
					12221e-01101f	10-1		Q35	11/12	0.61		
12221f	7237.54498 (41)	0.3529375 (17)	0.976 (14)	0	12221f-01101f	10-1	6577.84333 (41)	R34				
					12221f-01101e	10-1		Q30	21/21	0.65		
20021e	7265.4792 (11)	0.3523380 (65)	0.790 (72)	0	20021e-01101e	10-1	6605.7775 (11)	P18/R27				
					20021e-01101f	10-1		Q21	8/9	0.91		
01131e	7516.56633 (17)	0.34900390 (27)	1.12219 (75)	0	01131e-01101e	10-1	6856.86468 (17)	P64/R46				
					01131e-01101f	10-1		Q7	72/81	0.73		
01131f	7516.56728 (17)	0.34948656 (26)	1.13196 (67)	0	01131f-01101f	10-1	6856.86563 (17)	P67/R37				
P=11												
40014e	7271.58940 (21)	0.35326911 (64)	1.4634 (32)	0	40014e-10002e	11-2	6026.99527 (21)	P48/R34				
40013e	7399.61505 (22)	0.35351291 (70)	0.7757 (39)	0	40013e-10002e	11-2	6155.02092 (22)	P26/R40				
					40013e-10001e	11-2	6043.96083 (22)	P14/R42				

Table 5 (continued)

State (V_1V_2 l_2V_3 r e)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P-P^v$	ΔG_v^b	Observed lines ^c	n/N^d	RMS ^e	Note ^f	Previous work ^g
40012e	7570.71131 (40)	0.3550143 (17)	0.574 (12)	0	40012e-10001e	11-2	6215.05709 (40)	P32/R38	18/19	0.92		
10032e	8078.76170 (28)	0.3485594 (11)	1.3017 (84)	0	10032e-10002e	11-2	6834.16757 (28)	P31/R34	24/26	0.45		
02231e	8139.703406 ^a				02231e-02201e	11-2	6819.885406	P39/R35	/43		2	
					02231e-02201f	11-2		Q4	/3			
02231f	8139.703366 ^a				02231f-02201f	11-2	6819.885366	P39/R35	/43		2	
					02231f-02201e	11-2		Q4	/3			
10031e	8181.20276 (32)	0.3486839 (76)	0.9427 (30)	0	10031e-10001e	11-2	6825.54854 (32)	P52/R25	24/24	0.73		
P = 12												
03331e	8763.307354 ^a				03331e-03301e	12-3	6783.031668 ^a	P33	/11		2	
03331f	8763.307362 ^a				03331f-03301f	12-3	6783.031656 ^a	P33	/11			

Notes: The confidence interval (1 SD) between parentheses, is given in the unit of the last quoted digit.

^a The given parameter values were obtained from the EH predictions.

^b $\Delta G_v = G_v - G_v^v$.

^c Observed branches with the corresponding maximum value of the total angular momentum quantum number.

^d N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines involved in the fit.

^e Root Mean Squares of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3} cm^{-1} .

^f 1 – Interpolyad anharmonic interaction with 50006e (energy levels crossing at $J=33$), 2 – All the e and f components are not resolved.

^g Previous reports: L: Ref. [13]; X₁: Ref. [15]; X₂: Ref. [16].

involved energy levels is 2339. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 82. Nineteen lines of the 40014-00001 band had to be excluded from the EH fit because the 40014 upper vibrational state is strongly perturbed by an interpolyad anharmonic resonance interaction with the 60007 vibrational state [41]. The used polyad model of effective Hamiltonian does not take into account this type of resonance interactions.

During the fitting process, 43 parameters were varied. The resulting weighted dimensionless standard deviation of the fit is 1.36 and the RMS of the residuals is 0.00117 cm^{-1} . The fitted EH parameters and their standard errors are given as [Supplementary material](#). The $(v_{obs} - v_{EH})$ residuals together with measurement uncertainties are plotted in the middle panel of Fig. 9.

5.3. $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

A first set of EH parameters allowing for the calculation of the line positions with the accuracy on the order of $0.01\text{--}1 \text{ cm}^{-1}$ was published by Chedin and Teffo [42] for this isotopologue. The set of $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ parameters was recently determined by isotopic extrapolation from the principal isotopologue [11]. In the present work, the EH parameters of $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ are fitted for the first time.

The input file of the measured line positions consists of the data published in Refs. [13,17,25,38,41] and CRDS data from this work (see Table 12). Overall, 2008 line positions were measured between 623 and 7887 cm^{-1} . The maximal value of the vibrational normal mode excitation is 3 for all modes. The highest value of the upper state rotational quantum number J is 82.

37 parameters were varied. The resulting weighted dimensionless standard deviation of the fit is 1.05 and the RMS of the residuals is 0.00084 cm^{-1} . The $(v_{obs} - v_{EH})$ residuals together with measurement uncertainties are plotted in the bottom panel of Fig. 9.

6. Fitting of the line intensities

In this section, we use our measured intensities of the lines of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ to fit their effective dipole moment parameters. To our knowledge, no line intensity measurements in the $5850\text{--}7000 \text{ cm}^{-1}$ region were previously published for these isotopologues. Line intensity calculations used the eigenfunctions of the effective Hamiltonians derived in the preceding section for the $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopologues and those of Ref. [27] for $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$. The used effective operator approach for the line intensity modeling has been presented in Refs. [6,43,44] and the computer code [12] used to fit the EDM parameters is described in Ref. [44]. The total internal partition functions of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ were taken from Ref. [45] and that of $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ from Ref. [46].

The fit minimizes the value of the dimensionless standard deviation, χ , defined as

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc})/\delta_i)^2}{N - n}}, \quad (2)$$

Table 6

Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$				Ref.			
00001e	0.0	0.37861700	1.24220				[22]			
01101e	645.744	0.378961	1.22				[22]			
01101f	645.744	0.379600	1.23				[22]			
State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	Fitted bands	$P-P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Previous work ^e
P=9										
30013e	6071.57304 (21)	0.3757853 (10)	1.6641 (93)	30013e-00001e	9-0	6071.57304 (21)	P32/R33	43/43	0.62	P2, P3
30012e	6188.05195 (17)	0.37459042 (50)	0.9681 (28)	30012e-00001e	9-0	6188.05195 (17)	P42/R42	52/52	0.56	P2, D
30011e	6318.43282 (17)	0.37592903 (43)	0.7008 (19)	30011e-00001e	9-0	6318.43282 (17)	P31/R51	46/46	0.61	P2, D
00031e	6752.412227 (86)	0.37000461 (15)	1.23279 (51)	00031e-00001e	9-0	6752.412227 (86)	P63/R56	95/95	0.45	P1, P2, D, P3
P=10										
01131e	7363.26690 (28)	0.3704379 (12)	1.2195 (82)	01131e-01101e	10-1	6717.52290 (28)	P41/R35	44/52	0.99	P1, P2
01131f	7363.26726 (19)	0.37102467 (66)	1.2173 (46)	01131f-01101f	10-1	6717.52326 (19)	P41/R35	47/47	0.59	P1, P2

Notes: The confidence interval (1 SD) between parentheses, is given in the unit of the last quoted digit. The H_v constants were constrained to 0 both for the lower and upper states.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Observed branches with the corresponding maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines included in the fit.

^d RMS of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3} cm^{-1} .

^e Previous reports: P1: Ref. [10]; P2: Ref. [17]; D: Ref. [18]; P3: Ref. [19].

where S_i^{obs} and S_i^{calc} are, respectively, measured and calculated values of the intensity for the i th line, $\delta_i = (S_i^{obs} - S_i^{calc})/S_i^{obs}$ is the absolute measurement error of the i th line and σ_i is the measurement error in %. N and n are the number of fitted line intensities and adjusted EDM parameters, respectively.

Another value used to characterize the quality of the fit is the root mean squares deviation:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc})/S_i^{obs})^2}{N}} \times 100\%. \quad (3)$$

As a consequence of the weakness (and then systematic blending) of the lines due to the very small abundances of the five ^{17}O isotopologues in our sample, a value of 10% was used for the uncertainties of our relative line intensities. It is difficult to provide reliable error bars on the absolute intensity values as they were calculated on the basis of a statistical distribution of the O atoms between the various isotopologues. As no other experimental source has provided intensity measurements for the considered isotopologues in the region, the validity of this assumption cannot be tested and significant deviations may exist in particular in the present case where the five less abundant species are considered. Nevertheless, the fitted values obtained for the leading term of the EDM (see below) are fully consistent with that of the other isotopologues, indicating that our abundance values (Table 1) are reasonable.

The characteristics of the input data and the results of the line intensity fits are presented in Table 13. The fitted sets of the EDM parameters are given in Table 14. As it has been already mentioned in Section 3, the line intensities of

the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ bands assigned in the spectrum of the ^{17}O enriched water sample [21] were not determined and therefore the respective transitions are not involved into line intensity fit. The band by band intensity fit statistics is summarized in Table 15. The value of mean residual (MR) for a band presented in this table is defined by the following equation

$$MR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i^{obs} - S_i^{calc})/S_i^{obs} \times 100\%, \quad (4)$$

where N is the number of fitted line intensities for a given band.

7. Discussion and conclusion

This contribution concludes our analysis and theoretical modeling of the absorption spectrum of highly ^{18}O enriched carbon dioxide recorded by very high sensitivity CW-Cavity Ring Down spectroscopy between 5851 and 6990 cm^{-1} ($1.71\text{--}1.43\ \mu\text{m}$) [1]. In this third report, we have presented the analysis of the spectrum of the five ^{17}O isotopologues, which are the least abundant in our sample but significantly enriched compared to natural carbon dioxide (relative abundances of about 2% for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and less than 4×10^{-4} for $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$). As a result of the very high sensitivity of the recordings, 4704 lines of 64 bands could be assigned; most of them are newly reported.

Overall, about 16,000 CO_2 lines have been assigned in the present work and in Refs. [1,2]. Taking into account 3587 lines assigned to $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and about 1350 impurity lines assigned to CH_4 , HCN , CO and H_2O

Table 7
Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Ref.							
00001e	0.0	0.35694456	1.1113	–0.18	[24]							
01101e	640.56384	0.35731753	1.1259	–0.18	[24]							
01101f	640.56384	0.35785460	1.1398	–0.18	[24]							
State ($V_1V_2 l_2V_3 r e$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P-P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N ^c	RMS ^d	Note ^e	Previous work ^f
P=9												
30013e	5975.17564 (30)	0.3537989 (12)	1.514 (13)	4.53 (37)	30013e-00001e	9–0	5975.17564 (30)	P47/R48	47/47	0.66		P
30012e	6088.67228 (24)	0.35372482 (76)	0.8058 (40)	0	30012e-00001e	9–0	6088.67228 (24)	P46/R38	42/44	0.82		P
00031e	6698.86089 (11)	0.34883973 (18)	1.11138 (50)	0	00031e-00001e	9–0	6698.86089 (11)	P64/R63	102/103	0.64		P
P=10												
01131f	7304.92223 (60)	0.3497812 (15)	1.1285 (73)	0	01131f-01101f	10–1	6664.35839 (60)	P45/R31	16/40	0.74	1	
01131e	7304.92263 (58)	0.3492843 (21)	1.102 (15)	0	01131e-01101e	10–1	6664.35879 (58)	P37/R31	16/39	0.74		

Notes: The confidence interval (1 SD) between parentheses, is given the in the unit of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G_v - G_v''$.

^b Observed branches with the corresponding maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines included in the fit.

^d RMS of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3}cm^{-1} .

^e 1 – The e and f components are blended up to $J=7$ in the P branch and up to $J=31$ in the R -branch. Unresolved lines were excluded from the fit.

^f Previous report: P: Ref. [17].

Table 8Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ bands analyzed in the ^{18}O enriched spectrum of carbon dioxide recorded by CW-CRDS between 5851 and 6990 cm^{-1} .

State ($V_1V_2 \ell_2V_3 r \epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$			ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS^d	Previous work ^e
00001e	0	0.36719462 (82)									[23]
01101e	662.066499 (28)	0.367612037 (80)									[23]
01101f	662.066499 (28)	0.368161373 (80)									[23]
State ($V_1V_2 \ell_2V_3 r \epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P'-P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS^d	Previous work ^e
P=9											
30014e	5988.91375 (20)	0.36534838 (52)	1.7689 (26)	0	30014e-00001e	9-0	5988.91375 (20)	P44/R47	58/63	0.76	L
30013e	6122.70465 (10)	0.36352850 (37)	1.3565 (30)	1.039 (66)	30013e-00001e	9-0	6122.70465 (10)	P57/R57	141/147	0.56	L, X ₁ , X ₂
30012e	6249.95103 (91)	0.36432177 (21)	0.82830 (85)	0	30012e-00001e	9-0	6249.95103 (91)	P53/R55	141/150	0.59	L, X ₂
30011e	6425.20573 (29)	0.36566372 (95)	0.6119 (55)	0	30011e-00001e	9-0	6425.20573 (29)	P45/R38	24/24	0.82	L, X ₂
00031e	6917.81966 (15)	0.35852830 (55)	1.1730 (38)	0	00031e-00001e	9-0	6917.81966 (15)	P41/R36	50/54	0.53	L
P=10											
31113e	6757.44051 (27)	0.3640028 (11)	1.1289 (89)	0	31113e-01101e	10-1	6095.37401 (27)	P33/R36	33/36	0.71	L
31113f	6757.44029 (32)	0.3652101 (13)	1.2113 (89)	0	31113f-01101f	10-1	6095.37379 (32)	P37/R38	28/34	0.75	L
31112e	6922.67610 (46)	0.3643590 (20)	1.069 (15)	0	31112e-01101e	10-1	6260.60960 (46)	P30/R36	20/22	0.94	
31112f	6922.67703 (66)	0.3656552 (39)	1.016 (45)	0	31112f-01101f	10-1	6260.61053 (66)	P29/R27	20/21	0.88	

Notes: The confidence interval (1 SD) between parentheses, is given in the unit of the last quoted digit. The input data was extended by using some positions of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ lines assigned in a CRDS spectrum of ^{17}O enriched water [21].

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Observed branches with the corresponding maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines included in the fit.

^d RMS of residuals of the spectroscopic parameters fit is given in 10^{-3}cm^{-1} .

^e Previous report: L: Ref. [13]; X₁: Ref. [15]; X₂: Ref. [16].

isotopologues, it leads to a total number of about 20,900 lines identified, leaving only about 947 unassigned lines (about 4% of the total). This result relies mainly on the very high predictive capability of the effective models developed for each of the studied isotopologues. All the unassigned lines are very weak lines not organized in regular series. They are provided as [Supplementary material](#) for all intents and purposes.

The newly measured line positions (estimated accuracy between 6×10^{-4} and $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) allowed us improving the sets of the effective Hamiltonian parameters for nine isotopologues. The parameters for $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ are presented in this paper and those for $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ were published in Refs. [1,2,25]. The quality of the line position calculations achieved with the refined sets of the effective Hamiltonian parameters is illustrated in Fig. 10 which includes a few bands assigned after the refinement of the EH parameters. The deviations which

Table 9

Interpolyad anharmonic resonance interactions affecting $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands between 5800 and 7000 cm^{-1} .

Isotopologue	Band affected	Center (cm^{-1})	Perturber	J_{cross}^a
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	11121e-00001e	6646.9386	31114e	39
	11121f-00001e	6646.9396	31114f	36
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	30013e-00001e	6073.7612	50006e	33

^a Note: Value of the angular momentum quantum number at which the energy level crossing takes place.

Table 10

$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit}^c	N_{excl}^d	$F_{\text{min}} - F_{\text{max}}$ (cm^{-1}) ^e	$\Delta_{\text{min}} - \Delta_{\text{max}}^f$ (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} cm^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} cm^{-1})
Claveau et al. [23,30]	^{17}O	4, 8, 9	FTS	1.0	682	6	571.1–2358.3	0.05–0.29	0.08	0.11
Reisfeld et al. [29]	^{17}O	8, 9	FTS	0.9999941 ^g	65	13	628.4–690.4	3.0	2.95	2.95
Lyulin et al. [13] (LADIR)	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1–12	FTS	1.0	2816	260	1844.8–6908.4	0.1–1.0	0.41	0.63
Toth et al. [31]	^{18}O	3, 7, 8	FTS	1.0	693	3	2258.0–5040.8	0.13–1.1	0.41	0.47
Jacquemart et al. [32]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1, 3, 4, 6–9	FTS	1.0	391	2	2268.7–5043.6	0.04–0.12	0.05	0.11
Borkov et al. [25]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1–12	FTS	1.0	2726	0	3214.9–4681.3	0.8	0.67	1.24
This work	^{18}O	1–11	CRDS	1.0	1661	10	5868.1–6908.4	1.0	0.62	1.29
Lyulin et al. [13] (USTC)	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	4, 8, 9, 12	FTS	0.99999996 ^g	404	0	5912.3–6908.5	0.7	0.40	0.54
de Ghellinck d'Elseghem Vaernewijck et al. [16]	^{17}O	8, 9	CEAS	0.9999988 ^g	217	4	6032.4–6411.6	2.0	2.53	2.77
de Ghellinck d'Elseghem Vaernewijck et al. [15]	^{17}O	8, 9	CEAS	0.9999993 ^g	32	8	6078.6–6100.1	1.7	1.57	1.71
Golebiowski et al. [28]	^{17}O	4, 8, 9	CEAS	1.0	140	2	8035.7–8196.7	1.2–1.3	1.04	1.75
Number of fitted data									9456	9754
Number of energy levels checked using the Ritz analysis/number of the EH parameters									3563	63
RMS of residuals (10^{-3} cm^{-1})									0.70	1.08
Weighted dimensionless standard deviation χ									1.08	1.40

^a Isotopologues identified in the experimental spectra according to notation: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

^b FTS – Fourier transform spectroscopy, CEAS – cavity-enhanced absorption spectroscopy, CRDS – Cavity Ring Down spectroscopy.

^c N_{fit} – number of lines of a given source included into the EH fit.

^d N_{excl} – number of lines of a given source excluded from the EH fit.

^e F_{min} and F_{max} – minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.

^f Δ_{min} and Δ_{max} – minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.

^g Correction factor was determined from Ritz check of the most abundant isotopologues of a sample.

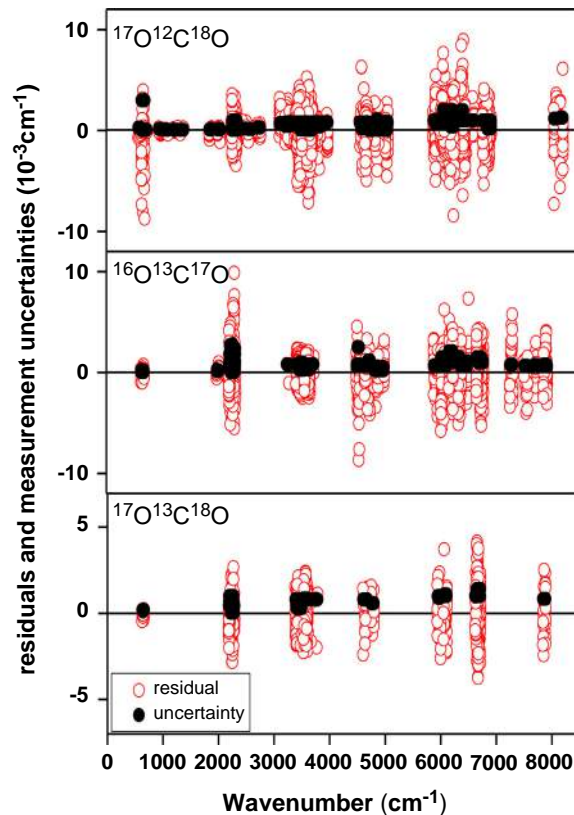


Fig. 9. Residuals (open circles) and measurement uncertainties (full circles) of the line positions used as input data for the fit of the effective Hamiltonian parameters of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Table 11
¹⁶O¹³C¹⁷O experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit} ^c	N_{excl} ^d	$F_{min}-F_{max}$ (cm^{-1}) ^e	$\Delta_{min}-\Delta_{max}$ ^f ($10^{-3} cm^{-1}$)	RMS_{Ritz} ($10^{-3} cm^{-1}$)	RMS_{GIP} ($10^{-3} cm^{-1}$)
Teffo et al. [38]	¹⁷ O	6, 11, 12	FTS	1.0	99	2	617.5–2305.0	0.03–0.05	0.01	0.08
Jolma [36]	¹³ C	2, 3, 5, 6	FTS	0.99999992 ^g	63	1	618.2–675.0	0.19–0.24	0.25	0.32
Lyulin et al. [13] (LADIR)	¹⁷ O ¹⁸ O	1–12	FTS	1.0	781	79	1977.0–4983.9	0.15 1.0	0.66	0.94
Esplin et al. [37]	¹³ C ¹⁸ O	1, 2, 3, 5, 6, 7	FTS	0.99999990 ^g	96	3	2203.9–2316.1	0.30–2.8	1.52	1.61
Baldacci et al. [35]	natural	2, 5, 6	VGIS	0.99999990 ^g	56	4	2229.2–2297.5	1.6	2.97	3.20
Borkov et al. [25]	¹⁷ O ¹⁸ O	1–12	FTS	1.0	1036	0	3234.6–4680.1	0.8	0.53	0.86
Toth et al. [40]	¹⁸ O	2, 5, 6, 10	FTS	1.0	160	4	3476.4–4978.8	0.2–1.0	0.56	0.69
Ding et al. [18]	¹³ C	2, 5, 6	FTS	0.99999998 ^g	418	5	4489.2–6750.9	0.53–1.1	0.74	1.06
Mandin [34]	Venus	1–7	FTS	0.99999938 ^g	46	6	4507.6–4736.4	1.2–2.5	2.57	3.02
Perevalov et al. [17]	¹³ C	2, 5, 6, 10, 11	CRDS	1.0	627	9	5875.1–6745.0	0.6–2.1	1.18	1.72
Perevalov et al. [19]	¹³ C	1–6	CRDS	1.0	231	19	6005.8–6768.6	0.7–1.5	0.89	1.65
This work	¹⁸ O	1–11	CRDS	1.0	335	0	6044.5–6768.6	1.0	0.64	0.88
Campargue et al. [41]	¹³ C	2, 5, 6, 10, 11	CRDS	1.0	310	22 ^h	7242.8–7917.3	0.61–0.80	0.65	1.47
Number of fitted data									3927	4259
Number of energy levels checked using the Ritz analysis/number of the EH parameters									1819	43
RMS of residuals ($10^{-3} cm^{-1}$)									0.89	1.17
Weighted dimensionless standard deviation χ									1.43	1.36

^a Isotopologue according to notation: 1: ¹²C¹⁶O₂; 2: ¹³C¹⁶O₂; 3: ¹⁶O¹²C¹⁸O; 4: ¹⁶O¹²C¹⁷O; 5: ¹⁶O¹³C¹⁸O; 6: ¹⁶O¹³C¹⁷O; 7: ¹²C¹⁸O₂; 8: ¹⁷O¹²C¹⁸O; 9: ¹²C¹⁷O₂; 10: ¹³C¹⁸O₂; 11: ¹⁷O¹³C¹⁸O; 12: ¹³C¹⁷O₂.

^b FTS – Fourier transform spectroscopy, VGIS – vacuum grating infrared spectrograph, CRDS – Cavity Ring Down spectroscopy.

^c N_{fit} – number of lines of a given source included into the EH fit.

^d N_{excl} – number of lines of a given source excluded from the EH fit.

^e F_{min} and F_{max} – minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.

^f Δ_{min} and Δ_{max} – minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.

^g Correction factor was determined from Ritz check of the most abundant isotopologues of a sample.

^h Nineteen lines of the 40014-00001 band were excluded because of an interpolyad interaction of the 40014 upper state with the 60007 state.

Table 12
¹⁷O¹³C¹⁸O experimental data and summary of the Ritz and the EH line position fits.

Reference	Sample	Isotopologues ^a	Setup ^b	Correction factor	N_{fit} ^c	$F_{min}-F_{max}$ (cm^{-1}) ^d	$\Delta_{min}-\Delta_{max}$ ^e ($10^{-3} cm^{-1}$)	RMS_{Ritz} ($10^{-3} cm^{-1}$)	RMS_{GIP} ($10^{-3} cm^{-1}$)	
Teffo et al. [38]	¹⁷ O	4, 6, 11, 12	FTS	1.0	81	623.6–2281.0	0.03–0.20	0.033	0.11	
Lyulin et al. [13] (LADIR)	¹⁷ O ¹⁸ O	1–12	FTS	1.0	652	2182.0–4798.2	0.29–1.0	0.37	0.62	
Borkov et al. [25]	¹⁷ O ¹⁸ O	1–12	FTS	1.0	775	3379.3–4680.4	0.8	0.39	0.78	
This work	¹⁸ O	3–11	CRDS	1.0	253	5937.7–6714.1	1.0	0.71	1.18	
Perevalov et al. [17]	¹³ C	2, 5, 6, 10, 11	CRDS	1.00000003 ^f	129	5946.4–6714.2	0.9–1.4	0.94	1.37	
Campargue et al. [41]	¹³ C	2, 5, 6, 10, 11	CRDS	1.00000001 ^f	30	7837.4–7886.7	0.83	0.71	1.23	
Number of fitted data									1623	1920
Number of energy levels checked using the Ritz analysis/number of the EH parameters									874	37
RMS of residuals ($10^{-3} cm^{-1}$)									0.50	0.84
Weighted dimensionless standard deviation χ									0.97	1.05

^a Isotopologue according to notation: 1: ¹²C¹⁶O₂; 2: ¹³C¹⁶O₂; 3: ¹⁶O¹²C¹⁸O; 4: ¹⁶O¹²C¹⁷O; 5: ¹⁶O¹³C¹⁸O; 6: ¹⁶O¹³C¹⁷O; 7: ¹²C¹⁸O₂; 8: ¹⁷O¹²C¹⁸O; 9: ¹²C¹⁷O₂; 10: ¹³C¹⁸O₂; 11: ¹⁷O¹³C¹⁸O; 12: ¹³C¹⁷O₂.

^b FTS – Fourier transform spectroscopy, CRDS – Cavity Ring Down spectroscopy.

^c N_{fit} – number of lines of a given source included into the EH fit. All the lines were included.

^d F_{min} and F_{max} – minimum and maximum values of the wavenumbers in a given source.

^e Δ_{min} and Δ_{max} – minimum and maximum values of the measurement uncertainties for a given source.

^f Correction factor was determined from Ritz check of the most abundant isotopologues of a sample.

Table 13
Experimental data and the results of the line intensity fits.

Isotopologue	ΔP	N_{band}^a	N_{fit}^b	N_{par}^c	χ	RMS (%)
$^{16}O^{12}C^{17}O$	8	2	201	2	1.18	11.8
	9	18	1396	10	0.95	9.5
$^{17}O^{12}C^{18}O$	8	1	53	1	0.74	7.3
	9	18	1446	10	0.82	8.2
$^{16}O^{13}C^{17}O$	9	5	268	4	0.80	7.9
$^{17}O^{13}C^{18}O$	9	4	230	4	0.99	9.9
$^{12}C^{17}O_2$	9	3	164	4	1.22	12.1

^a N_{band} – number of bands included in the fit.

^b N_{fit} – number of lines included in the fit.

^c N_{par} – number of adjusted parameters.

are, for these bands, the differences between the predicted and measured line positions are found at the same level as those of the fitted lines.

From the set of measured line intensities, the effective dipole moment parameters for the $\Delta P=8$ and $\Delta P=9$ series of transitions in $^{16}O^{12}C^{17}O$, $^{17}O^{12}C^{18}O$, $^{16}O^{13}C^{17}O$, $^{17}O^{13}C^{18}O$ and $^{12}C^{17}O_2$ could be fitted for the first time. The (low) abundance values of these isotopologues in our sample were estimated on the basis of the stated oxygen atomic relative abundance, assuming a statistical distribution of the oxygen atoms within CO_2 species and a natural value for the carbon relative abundance. This approach seems to be validated (within an estimated uncertainty between 10% and 15%) by the abundance values obtained for the $^{12}C^{16}O_2$ and $^{13}C^{16}O_2$ species (see Section 2) and by the comparison of the

Table 14
Effective dipole moment parameters for the $\Delta P=8$ and $\Delta P=9$ series of transitions of $^{16}O^{12}C^{17}O$, $^{17}O^{12}C^{18}O$, $^{16}O^{13}C^{17}O$, $^{17}O^{13}C^{18}O$ and $^{12}C^{17}O_2$.

Parameter ^a	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Value ^b					Order
					$^{16}O^{12}C^{17}O$	$^{17}O^{12}C^{18}O$	$^{16}O^{13}C^{17}O$	$^{17}O^{13}C^{18}O$	$^{12}C^{17}O_2$	
$\Delta P=8$										
M	1	0	2	0	−0.10435 (38)	−0.10789 (54)				10^{-3}
M	0	2	2	0	0.434 (19)					10^{-5}
$\Delta P=9$										
M	3	0	1	0	−0.25995 (35)	−0.26652 (41)	−0.23389 (10)	−0.2546 (16)	−0.2539 (19)	10^{-3}
b_J	3	0	1	0	0.307 (42)		0.55 (19)	1.19 (26)	0.505 (24)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2351 (19)	0.2463 (22)	0.2190 (75)	0.284 (20)	0.245 (18)	10^{-4}
M	1	4	1	0	−0.1177 (57)	−0.0931 (67)				10^{-5}
M	0	6	1	0	0.379 (92)	0.721 (93)				10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30688 (73)	0.30398 (10)	0.29755 (92)	0.3105 (12)	0.3002 (25)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0		−0.146 (17)				
κ_2	0	0	3	0		0.107 (31)				10^{-1}
M	1	1	2	1	0.21301 (81)	0.22355 (76)				10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.317 (23)	0.269 (13)				10^{-2}
M	0	3	2	1	−0.983 (30)	−1.090 (26)				10^{-6}
b_J	0	3	2	1	0.875 (18)					10^{-2}

^a The parameters M are given in Debye while the κ_i and b_J parameters are dimensionless. Only relative signs of the M parameters within a given series of transitions are determined.

^b The numbers in parentheses correspond to one standard deviation in units of the last quoted digit.

Table 15
Band by band statistics of the intensity fits.

Band	Σ^a (cm/molecule)	N^b	$J_{min} - J_{max}^c$	$\nu_{min} - \nu_{max}^d$ (cm^{-1})	$S_{min} - S_{max}^e$ (10^{-28} cm/molecule)	MR (%)	RMS (%)	MaxR (%) ^f
$627 \Delta P=8$								
10022 00001	3.56e−25	68	1–53	5857.7–5908.9	2.79–100	−0.3	12.7	29.1
10021 00001	3.76e−25	67	0–48	5936.6–6008.7	4.72–120	−0.6	9.3	24.9
$627 \Delta P=9$								
31114 01101	5.36e−26	62	4–46	5937.9–6003.4	1.12–14.4	−1.5	14.1	26.8
30014 00001	1.14e−24	98	0–61	5980.8–6069.6	1.94–230	−1.2	8.2	27.6
31113 01101	4.60e−25	129	3–56	6092.4–6176.8	1.13–74.9	−2.2	9.9	23.5
40014 10002	7.00e−27	12	3–37	6093.1–6146.2	2.36–9.38	−5.1	10.2	18.0
40013 10001	8.08e−27	23	3–40	6113.7–6172.8	1.09–5.47	−5.9	14.9	28.9
30013 00001	8.52e−24	102	0–68	6118.7–6209.7	3.14–1840	−2.1	6.6	22.6
40013 10002	1.26e−26	29	1–42	6214.4–6273.2	0.966–7.37	−8.3	16.0	29.1
30012 00001	6.53e−24	122	0–74	6235.9–6336.8	0.312–1280	−1.1	7.2	27.1
31112 01101	4.21e−25	172	1–60	6254.8–6342.1	0.446–54.5	−2.8	10.3	29.0
40012 10001	9.56e−27	37	2–46	6265.7–6329.2	0.468–4.52	1.5	14.2	29.7
30011 00001	5.78e−25	103	0–65	6409.5–6505.7	0.244–132	0.1	8.5	25.1
31111 01101	4.73e−26	97	4–50	6454.5–6527.0	0.367–9.55	−1.8	12.3	27.3
11122 00001	3.34e−26	93	0–51	6464.3–6528.7	0.182–7.71	0.0	10.7	29.1

Table 15 (continued)

Band	Σ^a (cm/molecule)	N^b	$J_{min}-J_{max}^c$	$\nu_{min}-\nu_{max}^d$ (cm ⁻¹)	$S_{min}-S_{max}^e$ (10 ⁻²⁸ cm/molecule)	MR (%)	RMS (%)	MaxR (%) ^f
40011 10001	2.80e-28	6	16–30	6508.8–6517.8	0.268–0.55	–4.4	11.5	19.2
11121 00001	3.14e-26	70	1–48	6621.5–6669.4	0.411–10.6	0.0	12.8	29.8
01131 01101	1.64e-24	133	1–60	6831.4–6924.1	1.74–208	0.7	7.4	26.2
02231 02201	6.26e-27	10	19–31	6839.4–6852.6	4.42–8.83	6.2	15.1	22.0
00031 00001	2.45e-23	98	0–63	6866.8–6961.2	28.1–5170	–2.9	4.9	14.9
637 $\Delta P=9$								
30013 00001	1.93e-26	28	3–33	6044.5–6093.3	3.55–9.47	–0.9	9.2	19.7
30012 00001	4.83e-26	43	2–43	6150.5–6213.1	2.54–17.2	1.3	8.8	16.8
30011 00001	5.32e-27	31	2–40	6296.1–6344.4	0.542–3.12	–1.0	9.4	19.1
01131 01101	1.26e-26	80	1–39	6675.4–6733.4	0.325–2.41	–0.5	8.9	20.4
00031 00001	2.45e-25	86	0–55	6685.3–6768.6	0.985–55.4	0.5	4.7	18.1
728 $\Delta P=8$								
10021 00001	2.19e-25	53	1–52	5894.8–5950.9	10.3–70.4	0.0	7.3	16.9
728 $\Delta P=9$								
31114 01101	1.43e-25	88	1–45	5868.1–5915.7	2.57–27.1	–2.1	9.2	26.2
30014 00001	2.63e-24	103	0–65	5891.0–5981.3	2.53–530	2.6	6.8	20.5
40014 10002	4.81e-26	41	3–44	5989.0–6047.1	2.25–17.7	–1.4	9.7	24.5
31113 01101	6.52e-25	140	1–60	6004.7–6078.9	1.11–82	0.0	7.4	24.4
30013 00001	1.17e-23	121	0–68	6012.4–6105.1	5.12–2310	0.0	5.5	23.4
40013 10001	5.80e-27	13	4–34	6033.2–6063.6	2.68–6.08	–2.8	10.1	17.1
40013 10002	8.36e-27	20	4–41	6139.5–6178.8	1.26–6.70	–5.4	11.5	23.5
30012 00001	3.89e-24	101	0–68	6148.6–6244.7	1.12–916	0.7	6.4	23.9
31112 01101	3.31e-25	129	1–53	6175.7–6250.2	1.56–50.3	0.9	8.6	22.8
40012 10001	3.59e-27	18	1–39	6189.9–6239.3	0.544–3.34	–5.7	10.3	26.1
30011 00001	3.26e-25	86	0–51	6352.8–6424.1	2.69–68.8	0.7	6.2	17.3
31111 01101	2.83e-26	71	4–37	6396.2–6446.8	1.39–6.58	–0.4	13.3	27.5
11122 00001	3.75e-26	78	1–54	6409.7–6463.8	0.429–10	–0.5	8.6	20.6
11121 00001	3.26e-26	74	1–56	6555.2–6608.4	0.179–9.94	0.7	8.3	23.3
01131 01101	1.70e-24	141	1–67	6772.0–6871.7	0.499–241	1.2	7.6	21.5
02231 02201	4.21e-26	70	2–39	6779.9–6834.8	1.76–10.4	–0.8	11.3	22.5
10031 10001	7.89e-27	17	5–41	6782.3–6838.1	1.52–7.24	–2.6	9.6	21.5
10032 10002	1.29e-26	17	7–35	6804.5–6848.8	4.04–12.1	1.0	7.2	21.4
00031 00001	2.82e-23	118	0–69	6805.1–6908.4	8.32–5630	–0.9	5.5	22.8
727 $\Delta P=9$								
30013 00001	1.37e-25	54	0–43	6084.5–6146.8	3.43–47.1	0.0	13.0	26.1
30012 00001	7.44e-26	57	1–52	6204.5–6276.7	0.553–29.3	0.0	12.5	34.6
00031 00001	3.92e-25	53	0–41	6873.5–6932.8	10.2–149	0.0	10.3	26.3
738 $\Delta P=9$								
30013 00001	4.34e-26	39	3–41	5940.7–5998.5	2.55–18.4	0.0	10.3	24.0
30012 00001	3.72e-26	34	4–39	6062.7–6111.5	3.77–16.1	0.0	13.2	25.4
01131 01101	1.06e-26	66	1–45	6616.2–6678.1	0.221–2.65	–2.4	10.9	22.0
00031 00001	2.59e-25	91	0–63	6625.8–6714.1	0.343–56.4	1.8	6.9	23.7

^a Σ – Sum of the measured line intensities for a given band.

^b N – number of the measured line intensities for a given band.

^c $J_{min}-J_{max}$ – minimum and maximum values of the angular momentum quantum number for a given band.

^d $\nu_{min}-\nu_{max}$ – minimum and maximum values of the line positions for a given band.

^e $S_{min}-S_{max}$ – minimum and maximum values of the line intensities for a given band.

^f $MaxR$ – maximum residual between observed and calculated values of the line intensities for a given band.

obtained values of the fitted EDM parameters for different isotopologues (see Table 14). Indeed, according to our theoretical study [47], the values of the principal vibrational EDM parameters for the series of transitions which are allowed for both symmetric and asymmetric isotopologues do not depend strongly on isotopic substitution of both oxygen and carbon atoms. For example, the values of the M_{003} and M_{301} parameters included in Table 14 are very close to those of the principal isotopologue ($M_{003}=0.31068(34) \times 10^{-3}$ and $M_{301}=-0.26621(13) \times 10^{-3}$ Debye [48]).

Part of the results obtained from the analysis of the present CRDS spectra has already been used to improve the carbon dioxide line list in the last edition of the HITRAN database [49]. A major improvement has been the inclusion of the $\Delta P=8$ series of transitions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ measured in our first report [1] which fall in a transparency window and dominate the spectrum in spite of the very low abundance of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in natural carbon dioxide. The obtained parameters of the effective operators will be used for the generation of a new version of the CDS data bank.

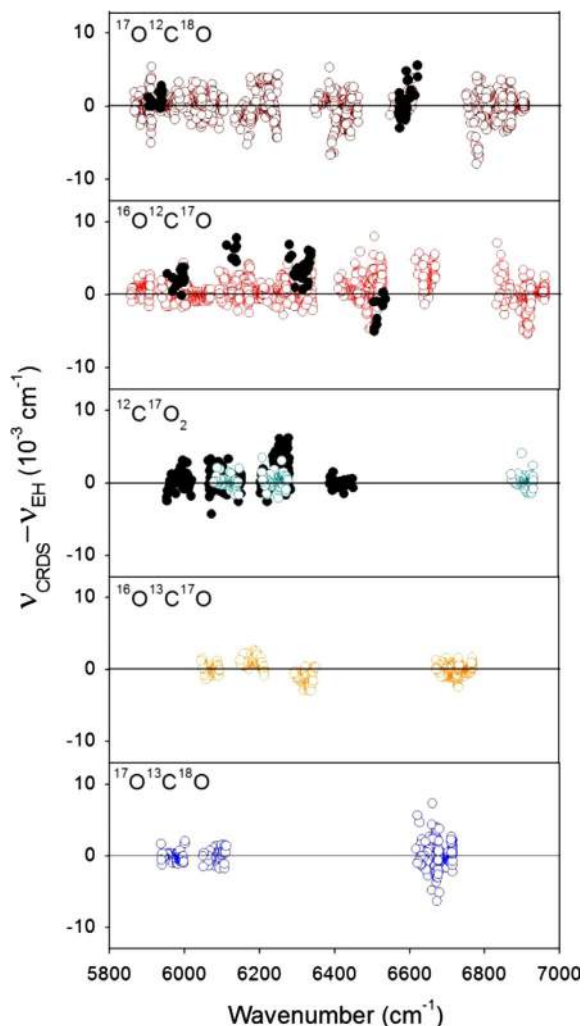


Fig. 10. Differences between the line positions of $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ measured by CW-CRDS between 5850 and 7000 cm^{-1} and calculated with the effective Hamiltonians. The black circles denote the few bands not used in the input data of the EH fit for $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (11121–01101, 12221–01101, 20021–01101), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (11121–01101, 32211–02201, 32212–02201, 32213–02201) and $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (30011–00001; 30014–00001, 31112–01101, 31113–01101).

Acknowledgments

The support of the Laboratoire International Associé SAMIA between CNRS (France) and RAS (Russia, RFBR Grant N 12-05-93106) is acknowledged. E.V. Karlovets thanks the Embassy of France in Moscow for providing her with Ph.D. grant. S.N. Mikhailenko (IAO Tomsk) is acknowledged for providing us positions of lines of $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ detected in CRDS spectra of ^{17}O enriched water.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.11.006>.

References

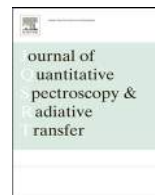
- [1] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Béguier S, Kassi S, Tashkun SA, et al. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modelling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2013;130:116–33.
- [2] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : II. Analysis and theoretical modelling of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2013;. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.11.005>, in press.
- [3] Kassi S, Campargue A. Cavity Ring Down Spectroscopy with 5×10^{-13} cm^{-1} sensitivity. *J Chem Phys* 2012;137:234201.
- [4] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, Birk M, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2009;110:533–72.
- [5] Liu A, Naumenko O, Kassi S, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS of ^{18}O enriched water near 1.6 μm . *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2009;110:1781–800.
- [6] Teffo JL, Sulakshina ON, Perevalov VI. Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1992;156:48–64.
- [7] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Rothman LS, Tyuterev VLG. Global Fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational–rotational line positions using the effective Hamiltonian approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1998;60:785–801.
- [8] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Lecoutre M, Huet TR, Campargue A, et al. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: global treatment of vibrational–rotational spectra and first observation of the $2\nu_1+5\nu_3$ and $\nu_1+2\nu_2+5\nu_3$ absorption bands. *J Mol Spectrosc* 2000;200:162–76.
- [9] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL. Global fittings of the vibrational–rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 2001;210:137–45.
- [10] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region. *J Mol Spectrosc* 2007;241:90–100.
- [11] Tashkun SA. Global multi-isotopologue fitting of CO_2 vibrational–rotational line positions using a phenomenological mass dependent effective Hamiltonian. In: Abstracts of the XVII symposium on high resolution molecular spectroscopy, Zelenogorsk, St. Petersburg region, Russia; 2012. p. 67.
- [12] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Tyuterev VIG. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational–rotational line intensities using the effective operator approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1999;62:571–98.
- [13] Lyulin OM, Karlovets EV, Jacquemart D, Lu Y, Liu AW, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700–8300 cm^{-1} wavenumber region. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2012;113:2167–81.
- [14] Perevalov BV, Kassi S, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : line positions analysis and critical review of the current databases. *J Mol Spectrosc* 2008;252:143–59.
- [15] de Ghellinck d’Elseghem Vaernewijck X, Kassi S, Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ overtone spectroscopy in the 1.64 μm region. *J Chem Phys Lett* 2011;514:29–31.
- [16] de Ghellinck d’Elseghem Vaernewijck X, Kassi S, Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the 1.6 μm region. *J Mol Phys*. 2012;110:2665–71.
- [17] Perevalov BV, Perevalov VI, Campargue A. A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}_2^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2008;109:2437–62.
- [18] Ding Y, Macko P, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, et al. High sensitivity CW-cavity ringdown and Fourier transform absorption spectroscopies of $^{13}\text{CO}_2$. *J Mol Spectrosc* 2004;226:146–60.
- [19] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2006;238:241–55.
- [20] Eiler JM. “Clumped-isotope” geochemistry—the study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth Planet Sci Lett* 2007;262:309–27.
- [21] Mikhailenko SN, Mondelain D, Kassi S, Campargue A in preparation.

- [22] Rothman LS, Hawkins RL, Wattson RB, Gamache RR. Energy-levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon-dioxide bands. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1992;48:537–66.
- [23] Claveau C, Teffo JL, Hurtmans D, Valentin A. Infrared fundamental and first hot bands of $O^{12}C^{17}O$ isotopic variants of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1998;189:153–95.
- [24] Teffo JL, Claveau C, Valentin A. Infrared fundamental bands of $O^{13}C^{17}O$ isotopic variants of carbon dioxide. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1998;59:151–64.
- [25] Borkov YG, Jacquemart D, Lyulin OM, Tashkun SA, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200–4700 cm^{-1} region. Global modelling of the line positions of $^{16}O^{12}C^{17}O$ and $^{17}O^{12}C^{17}O$. *J Quant Spectrosc Radiat Transf*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.11.008>, in press.
- [26] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo J-L. Global fittings of the vibrational-rotational line positions of the $^{16}O^{12}C^{17}O$ and $^{16}O^{12}C^{18}O$ isotopic species of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 2001;210:137–45.
- [27] Chedin A. The carbon dioxide molecule. Potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum. *J Mol Spectrosc* 1979;76:430–91.
- [28] Golebiowski D, Herman M, Lyulin O. Spectroscopy $^{16}O^{12}C^{17}O$ and $^{18}O^{12}C^{17}O$ spectroscopy in the 1.2–1.25 μm region. *Can J Phys* 2013;91:963–5.
- [29] Reisfeld MJ, Flicker H, Goldblatt M. Analysis of the Fourier transform spectrum of $^{12}C^{17}O_2$ and $^{17}O^{12}C^{18}O$: the ν_2 (15 μm) region. *J Mol Spectrosc* 1980;82:411–7.
- [30] Claveau C, Teffo JL, Hurtmans D, Valentin A, Gamache RR. Line positions and absolute intensities in the laser bands of carbon-12 oxygen-17 isotopic species of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1999;193:15–32.
- [31] Toth RA, Miller CE, Brown LR, Devi VM, Benner DC. Line positions and strengths of $^{16}O^{12}C^{18}O$, $^{18}O^{12}C^{18}O$ and $^{17}O^{12}C^{18}O$ between 2200 and 7000 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2007;243:43–61.
- [32] Jacquemart D, Gueye F, Lyulin OM, Karlovets EV, Baron D, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of CO_2 isotopologues from 2200 to 7000 cm^{-1} : I – characterizing experimental uncertainties of positions and intensities. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2012;113:961–75.
- [33] Furtenbacher T, Császár AG, Tennyson J. MARVEL: measured active rotational–vibrational energy levels. *J Mol Spectrosc* 2007;245:115–25.
- [34] Mandin JY. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm . *J Mol Spectrosc* 1977;67:304–21.
- [35] Baldacci A, Linden L, Devi VM, Narahari Rao K, Fridovich B. Interpretation of the $^{13}C^{16}O_2$ spectrum at 4.4 μm . *J Mol Spectrosc* 1978;72:135–42.
- [36] Jolma K. Infrared spectrum of isotopic carbon dioxide in the region of bending fundamental ν_2 . *J Mol Spectrosc* 1985;111:211–8.
- [37] Esplin MP, Rothman LS. Spectral measurements of high temperature isotopic carbon dioxide in the 4.5 and 2.8 μm regions. *J Mol Spectrosc* 1986;116:351–63.
- [38] Teffo JL, Claveau C, Valentin A. Infrared fundamental bands of $O^{13}C^{17}O$ isotopic variants of carbon dioxide. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 1998;59:151–64.
- [39] Perevalov VI, Tashkun SA. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications. In: Proceedings of 10th HITRAN database conference, Cambridge MA, USA; 2008. <ftp://ftp.iaao.ru/pub/CDS-2008/>.
- [40] Toth RA, Miller CE, Brown LR, Malathy Devi V, Benner DC. Line strengths of $^{16}O^{13}C^{16}O$, $^{16}O^{13}C^{18}O$, $^{16}O^{13}C^{17}O$ and $^{18}O^{13}C^{18}O$ between 2200 and 6800 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 2008;251:64–89.
- [41] Campargue A, Song K-F, Mouton N, Perevalov VI, Kassi S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}CO_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): line positions. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2010;111:659–74.
- [42] Chedin A, Teffo JL. The carbon dioxide molecule: a new derivation of the potential, spectroscopic and molecular constants. *J Mol Spectrosc* 1984;107:333–42.
- [43] Perevalov VI, Lobodenko EI, Lyulin OM, Teffo JL. Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1995;171:435–52.
- [44] Teffo JL, Lyulin OM, Perevalov VI, Lobodenko EI. Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}C^{16}O_2$ line intensities. *J Mol Spectrosc* 1998;187:28–41.
- [45] Fischer J, Gamache RR, Goldman A, Rothman LS, Perrin A. Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2003;82:401–12.
- [46] Laraia AL, Gamache RR, Lamouroux J, Gordon IE, Rothman LS. Total internal partition sums to support planetary remote sensing. *Icarus* 2011;215:391–400.
- [47] Karlovets EV, Perevalov VI. Calculation of the carbon dioxide effective dipole moment parameters of the qJ and q²J types for rare isotopologues. *Atmos Ocean Opt* 2011;24(2):101–6.
- [48] Perevalov BV, Campargue A, Gao B, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}C^{16}O_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region. *J Mol Spectrosc* 2008;252:190–7.
- [49] Rothman LS, Gordon IE, Babikov Y, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2013;130:4–50.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jqsrt

High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of carbon dioxide in the 1.19–1.26 μm region

E.V. Karlovets^{a,b,c}, S. Kassi^{a,b}, S.A. Tashkun^c, V.I. Perevalov^c, A. Campargue^{a,b,*}^a Univ. Grenoble Alpes, LIPHY, F-38000 Grenoble, France^b CNRS, LIPHY, F-38000 Grenoble, France^c Laboratory of Theoretical Spectroscopy, V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Science, 1, Akademichian Zuev Square, 634021 Tomsk, Russia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2014

Received in revised form

31 March 2014

Accepted 1 April 2014

Available online 15 April 2014

Keywords:

Molecular spectroscopy

Carbon dioxide

CO₂

Cavity Ring Down Spectroscopy

HITRAN

ABSTRACT

A Cavity Ring Down spectrometer using a fiber-connected External Cavity Diode Laser (ECDL) as light source has been developed to access the 1.26–1.19 μm region. We present here the first application of this newly developed CW-CRDS spectrometer to the study of the highly sensitive spectrum of natural carbon dioxide between 7909 and 8370 cm^{-1} . The spectrum is dominated by the $\nu_1 + 3\nu_3$ dyad at 8192.55 and 8293.95 cm^{-1} which forms the low energy border of the 1.2 μm transparency window of importance for planetary applications. The achieved sensitivity (noise equivalent absorption, α_{min} , in the 10^{-10} – 10^{-11} cm^{-1} range) allowed detection of numerous new transitions with intensity values down to 10^{-30} $\text{cm}^2/\text{molecule}$, in particular hot bands reaching upper states with energy up to about 10,600 cm^{-1} .

More than 3400 transitions belonging to the six major isotopologues of ‘natural’ carbon dioxide were assigned using the predictions of effective Hamiltonian (EH) models. A total of 2027, 442, 548, 303, 92 and 13 transitions belonging to 37, 9, 8, 4, 2 and 1 bands were rovibrationally assigned for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, respectively. For comparison, only 14 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absorption bands were previously known in the region (mostly from Venus spectra). Intensity values range between 2.1×10^{-30} and 2.4×10^{-24} $\text{cm}^2/\text{molecule}$. All the identified bands correspond to the $\Delta P=11$ series of transitions, where $P=2V_1+V_2+3V_3$ is the polyad number (V_i are vibrational quantum numbers). The overall agreement of the EH predicted and measured line positions is very good (for instance, average and *rms* deviations of 0.64×10^{-3} and 3.8×10^{-3} cm^{-1} for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, respectively).

The band-by-band analysis provided accurate spectroscopic parameters of 57 bands from a fit of the measured line positions. The global fits of the obtained intensity values of the $\Delta P=11$ series of transitions were used to refine the corresponding set of effective dipole moment (EDM) parameters of the six studied isotopologues.

The obtained results will help to improve the spectral line parameters of carbon dioxide in the most currently used spectroscopic databases. In particular, the calculated band intensities of a few weak hot bands are now in good agreement with the observations.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author at: Univ. Grenoble Alpes, LIPHY, F-38000 Grenoble, France.

E-mail address: Alain.Campargue@ujf-grenoble.fr (A. Campargue).

1. Introduction

In recent years, we have performed systematic investigations of the near infrared absorption spectrum of carbon dioxide by high sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy (CW-CRDS) in the 5850–7920 cm^{-1} region [1–14]. The unprecedented sensitivity of the recordings provided a considerable amount of new information. The spectra were recorded not only with natural carbon dioxide [1–7] but also with ^{13}C [8–11] and ^{18}O [12–14] enriched samples. The spectral coverage was achieved thanks to a series of about 90 Distributed Feed Back (DFB) diode lasers, each of them allowing for a 30 cm^{-1} spectral coverage, by temperature variation between -10 and 60 $^{\circ}\text{C}$.

In this work, we extend to higher energy the spectral region accessible with our CRDS spectrometers by using a fiber-connected External Cavity Diode Laser (ECDL) as a light source. We present here the first application of this newly developed CW-CRDS spectrometer to the study of the spectrum of natural carbon dioxide between 7909 and 8370 cm^{-1} (1.26–1.19 μm). The spectrum is dominated by the $\nu_1 + 3\nu_3$ dyad of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ at 8192.55 and 8293.95 cm^{-1} . The achieved sensitivity allowed detection of numerous new transitions with intensity values down to 10^{-30} cm^{-1} molecule, including many hot bands associated with the $\nu_1 + 3\nu_3$ dyad and a number of bands of the first five minor isotopologues present in natural abundance in the sample: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

The paper is organized as follows. After a description of the experimental details (Section 2), the rovibrational assignment performed on the basis of the predictions of the effective Hamiltonian (EH) model will be presented in Section 3. Section 4 will be devoted to the derivation of the rovibrational parameters from a band-by-band fit. In Section 5, the measured intensities will be compared to calculated values and the effective dipole moment (EDM) parameters of the $\Delta P = 11$ series will be derived from a fit of the measured line intensities.

2. Experiment

The newly developed CRDS spectrometer using a fiber-connected External Cavity Diode Laser (ECDL: Toptica DL pro, 1200 nm) is very similar to the CRDS spectrometer based on DFB diode laser used in the 5850–7920 cm^{-1} region. The reader is referred to Ref. [15] for a general description. Only an outline of the data acquisition procedure and specific characteristics related to the use of the ECDL are given here.

The 1.40 m long CRDS cell is fitted with high reflectivity mirrors leading to ring down times of about 200 μs in the considered spectral interval. The CRDS cell was filled with carbon dioxide (Aldrich 99.8% stated purity). The pressure and the ring down cell temperature were monitored during the spectrum acquisition.

The typical mode-hop free tuning range of this ECDL is about 0.8 cm^{-1} . The central laser frequency was tuned by changing the grating angle together with the laser current. Consecutive and partially overlapping spectra were recorded to cover the range of interest. About 10 ring down events were averaged for each spectral data point

separated by 8×10^{-4} cm^{-1} . On average, one hour was needed to record a 16 cm^{-1} wide section of the spectrum. The noise equivalent absorption, α_{min} , evaluated as the *rms* of the baseline fluctuation varies in the 10^{-10} – 10^{-11} cm^{-1} range, depending on the spectral region. The sensitivity and high signal-to-noise (more than 10^4 in the displayed example) are illustrated in Fig. 1 where the 10032–00001 band of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in natural abundance is displayed.

An important advantage of the ECDL compared to DFB diode lasers used in Ref. [1–15] lies in its smaller linewidth (typically 100 kHz compared to 2 MHz) allowing for a better light injection into the CRDS cavity.

The wavenumber of the light emitted by the diode laser was measured by a commercial Fizeau type wavemeter (HighFinesse WSU7-IR, 5 MHz resolution, 20 MHz accuracy over 10 h) that allows laser frequency to be determined at a typical 100 Hz refresh rate. The absolute calibration of the frequency axis was refined using positions of reference lines. In order to use the strong highly accurate $^{12}\text{CO}_2$ lines [16] above 8130 cm^{-1} , a

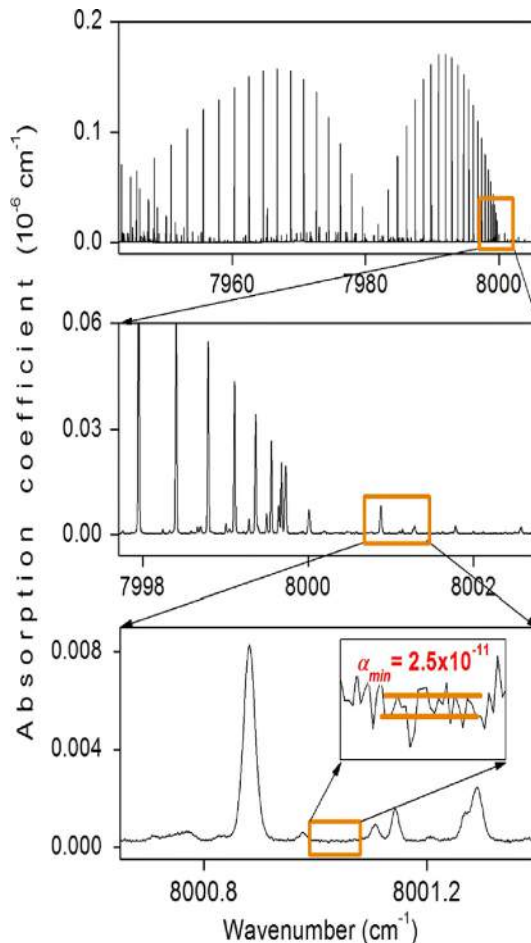


Fig. 1. CW-CRDS spectrum of carbon dioxide in natural abundance in the region of the 10032–00001 band of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ at 7981.18 cm^{-1} ($P = 10$ Torr). Three successive enlargements illustrate the high sensitivity and high dynamics of the recordings (noise equivalent absorption on the order of 2.5×10^{-11} cm^{-1}).

0.1 Torr pressure spectrum was recorded. Below 8130 cm^{-1} , reference positions of water [16] present as an impurity were used.

The recordings were performed for pressure values of 0.1, 5 and 10 Torr in the following spectral ranges: 8095–8342, 7909–8335 and 7911–8370 cm^{-1} , respectively. Overall, the spectra coverage extends from 7909 to 8370 cm^{-1} (1.26–1.19 μm) but above 8330 cm^{-1} , some spectral intervals could not be accessed and the spectra presented gaps. The temperature was observed to vary from 294.7 to 296.5 K, according to the recordings.

The line centers and intensities were determined using a homemade interactive least squares multi-line fitting program assuming a Voigt profile. The ECDL line width ($\sim 100\text{ kHz}$ Half Width at Half Maximum (HWHM)) is much smaller than the Doppler width ($\sim 220\text{ MHz}$ HWHM) leading to a spectral resolution mostly Doppler limited in the adopted pressure conditions. In most cases, the Gaussian HWHM was fixed to the theoretical value of the Doppler width of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ isotopologue. In general, the Lorentzian width could be accurately fitted (in particular at 5 and 10 Torr). In case of weak lines or unreasonable values, it was constrained to a default value determined from nearby lines or fixed to zero. The multi-line fit provided then integrated line absorption coefficient, line center, Lorentzian width and the corresponding local baseline (assumed to be a linear function of the wavenumber). Fig. 2 illustrates the quality of the spectrum reproduction.

The line intensity, S_{ν_0} ($\text{cm}/\text{molecule}$), of a rovibrational transition centered at ν_0 , was obtained from the integrated

absorption coefficient, A_{ν_0} (cm^{-2})

$$A_{\nu_0}(T) = \int_{\text{line}} \alpha_{\nu} d\nu = S_{\nu_0}(T)N \quad (1)$$

where ν is the wavenumber in cm^{-1} , α_{ν} is the absorption coefficient in cm^{-1} obtained from the cavity ring down time, τ (in s): $\alpha = (1/c)(1/\tau - 1/\tau_0)$ where c is the light velocity and τ_0 is the ring-down time of the empty cavity, and N is the molecular concentration in $\text{molecule}/\text{cm}^3$ obtained from the measured pressure (P) and temperature (T) values: $P = NkT$. $k = 1.38065 \times 10^{-16}\text{ erg/K}$ is the Boltzmann constant.

The complete line list was obtained by gathering the lists corresponding to the spectra recorded at 5 Torr (7910.11–8339.15 cm^{-1}) and 10 Torr (7909.66–8370.38 cm^{-1}). Then, the various determinations of the parameters of a given line were averaged. The averaging was performed automatically for lines having both positions and intensities agreeing within $1.5 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ and 10%, respectively. In case of larger differences (generally due to blendings), the situation was considered line-by-line by examining the spectra. Eighty three lines of the 10031–00001 and 10032–00001 bands were too strong to be measured in the CRDS spectra recorded at 5 and 10 Torr. The corresponding line positions and intensities were derived from the spectrum recorded at 0.1 Torr.

3. Rovibrational assignment

The high dynamics on the intensity scale provided by the CRDS technique and the use of three sample pressures allowed detecting lines with intensities ranging over six orders of magnitude, between 2.1×10^{-30} and $2.4 \times 10^{-24}\text{ cm}/\text{molecule}$. As a result, the obtained global line list includes more than 4800 entries which made the assignment laborious. Overall, 3425 transitions belonging to 61 bands of the first six carbon dioxide isotopologues ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$) were assigned. Lines of water present as an impurity were identified by comparison with the HITRAN list [16]. At the final stage of the analysis, about 7% lines, all with intensities smaller than $2 \times 10^{-28}\text{ cm}/\text{molecule}$ were left unidentified. They are probably due to unidentified impurities or due to water lines absent in the HITRAN database.

The assignments were carried out on the basis of the prediction of the global effective Hamiltonian (EH) model [17,18]. The EH model is a polyad model. Each polyad is labeled by an integer $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ (V_i are vibrational quantum numbers) resulting from the approximate relations between the harmonic frequencies, $\omega_1 \approx 2\omega_2$ and $\omega_3 \approx 3\omega_2$. The vibrational basis states of a given polyad are coupled by anharmonic and Coriolis resonance interactions. For each isotopologue, the EH parameters of the diagonal matrix elements and of the off-diagonal coupling terms were refined by using as input data the set of experimental line positions available in the literature. The parameters of the effective Hamiltonians were taken from the following references: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Ref. [2], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Ref. [1], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: Ref. [12], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$: Ref. [19], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: Ref. [13] and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$: Ref. [14]. In the studied spectral region,

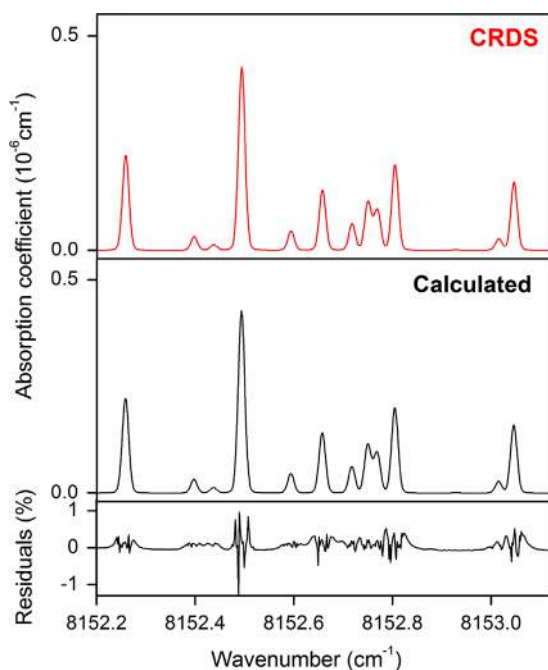


Fig. 2. Comparison of the CRDS spectrum of carbon dioxide in natural abundance recorded at 5 Torr with a spectrum computed using, for each line, a Voigt profile with fitted parameter values. The residuals (in %) displayed on the lower panel correspond to the quantity $(\text{Obs.} - \text{Calc.})/(\text{Calc.}_{\text{Max}})$.

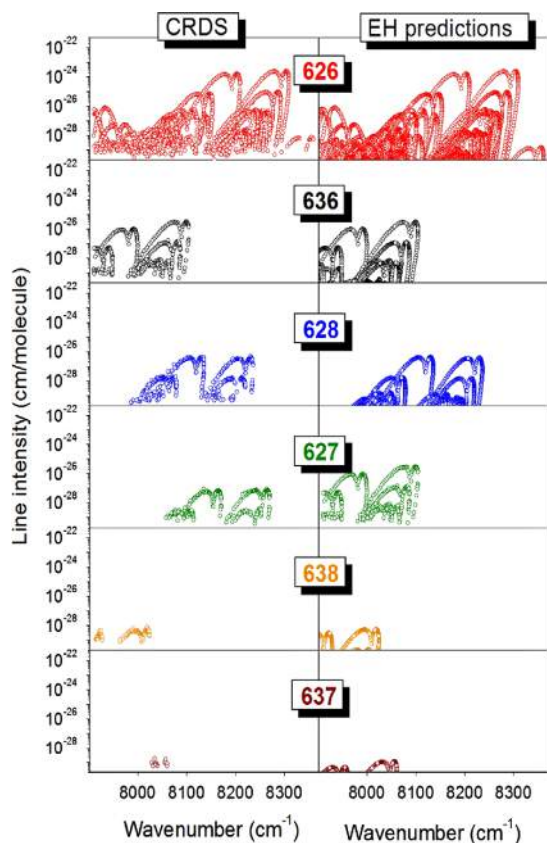


Fig. 3. Overview comparison between the line list of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (626), $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (636), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627), $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638) and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637) assigned in the CW-CRDS spectrum of carbon dioxide between 7909 and 8370 cm^{-1} (left panels) and the corresponding line list predicted within the framework of the effective operator approach (right panels).

all bands of the six carbon dioxide isotopologues correspond to $\Delta P=11$ series of transitions. Line intensity was predicted using the set of $\Delta P=11$ effective dipole moment parameters of the principal isotopologue [6]. The obtained calculated line lists of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ are identical to those included in Carbon Dioxide Databank (CDS) [20] and in the last version of the HITRAN database [21] (note that no data are provided in HITRAN2012 for $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ in our region).

Fig. 3 shows an overview comparison between the observed and predicted spectra of the six considered isotopologues. The experimental line list provided as Supplementary Material, includes the experimental and EH calculated positions and intensities for each line, together with corresponding rovibrational assignments. Let us underline that intensity values predicted using the set of $\Delta P=11$ EDM parameters of Ref. [6] were used for Fig. 3 while we provide the values computed with the newly derived EDM (see below Section 5) in the Supplementary Material. Table 1 compares to the present results the numbers of bands and transitions previously reported in the literature.

Overall, 2027 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ transitions belonging to 37 bands were assigned. The resulting list is presented in Fig. 4 where

the previous observations by Fourier Transform Spectroscopy (FTS) [22–25] and CW-CRDS (below 7920 cm^{-1}) [5,6] are highlighted. Twenty three of the 37 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands are newly reported. Fig. 4 shows that the new information includes a large amount of high rotational transitions of previously observed bands. For instance, we could measure transitions of the 10031–00001 band up to $J=88$ while previous observations were limited to $J=64$ from Venus spectra [24] and $J=45$ from the laboratory experiment [25].

As mentioned above, all the identified bands correspond to the $\Delta P=11$ series of transitions but the observed bands include a high number of hot bands giving access to upper levels belonging to polyads up to $P=15$. The most excited upper level detected in this study is the 22233 level ($P=15$) near 10592.29 cm^{-1} observed through the 22233–12202 band at 8007.27 cm^{-1} .

442 transitions belonging to 9 bands were assigned to $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (Fig. 5). In addition to the 11132–01101 band centered at 7929.91 cm^{-1} reported in our previous CW-CRDS study [11], only four $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands were reported in the literature, either from Venus spectra [24] or by FTS of ^{13}C highly enriched carbon dioxide [1,26].

548 transitions of eight bands of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ were assigned (Fig. 6). Previous observations were limited to the $\nu_1+3\nu_3$ dyad observed in Venus spectra [24] and by laboratory FTS of ^{18}O enriched carbon dioxide [27].

Four $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ bands (303 lines) were assigned. Three of them were known from FTS [29] and OPO-Femto-FT-CEAS [28] spectra of ^{17}O highly enriched samples. The detection of one additional band of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ present in natural abundance (7.340×10^{-4}) in our sample illustrates the very high sensitivity of the present recordings.

The natural abundance of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ is very low (4.434×10^{-5} and 8.246×10^{-6} , respectively). Only a few lines of the $\nu_1+3\nu_3$ dyad with intensities at the 10^{-29} cm/molecule level could be detected (92 and 13 lines for $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, respectively). Except the 10031–00001 band of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ which is assigned for the first time, the two other bands were previously reported from FTS and CW-CRDS spectra recorded with ^{13}C enriched samples [11,30].

Fig. 7 shows the ($\nu_{\text{obs}}-\nu_{\text{EH}}$) differences for the assigned transitions of the six considered isotopologues. The EH position values are those of the present version of the Carbon Dioxide Databank [20] which were adopted in HITRAN2012 for the first four isotopologues [21].

The overall agreement of the EH predicted and measured line positions is very good. For instance, for the main isotopologue, the average and *rms* deviations are 0.64×10^{-3} and 3.8×10^{-3} cm^{-1} , respectively. Nevertheless, we note deviations with absolute values up to 15×10^{-3} cm^{-1} for a number of very hot bands centered around 8000 cm^{-1} (50011–10001 and 42211–02201, for instance). Consequently, the large set of new $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ observations will be valuable to improve the corresponding EH parameters.

4. Band-by-band analysis

The following expression of the vibration-rotational energy levels was used to fit the upper state spectroscopic

Table 1

Comparison of the number of transitions and bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ with position values reported in the literature and obtained in this work by CW-CRDS in the 7909–8370 cm^{-1} region.

	Previous/this work	Technique/enrichment	Number of transitions	Number of bands
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Song et al. [6]	CRDS/natural	18	3
	Giver et al. [22]	FTS/natural	22	2
	Teffo et al. [23]	FTS/natural	66	2
	Mandin [24]	FTS/Venus	432	13
	Miller et al. [25]	FTS/natural	Not provided	2
	This work	CRDS/natural	2027	37
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Campargue et al. [11]	CRDS/ ^{13}C	27	5
	Mandin [24]	FTS/Venus	171	4
	Ding et al. [1]	FTS/ ^{13}C	242	4
	Miller et al. [26]	FTS/ ^{13}C	Not provided	2
	This work	CRDS/natural	442	9
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	Mandin [24]	FTS/Venus	148	2
	Wang et al. [27]	FTS/ ^{18}O	178	2
	This work	CRDS/natural	548	8
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	Mandin [24]	FTS/Venus	54	2
	Golebiowski et al. [28]	OPO–Femto–FT–CEAS/ ^{17}O	264	3
	Lyulin et al. [29]	FTS/ ^{17}O	263	3
	This work	CRDS/natural	303	4
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Ding et al. [30]	FTS/ ^{13}C	48	1
	Campargue et al. [11]	CRDS/ ^{13}C	11	1
	This work	CRDS/natural	92	2
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	Campargue et al. [11]	CRDS/ ^{13}C	10	2
	This work	CRDS/natural	13	1

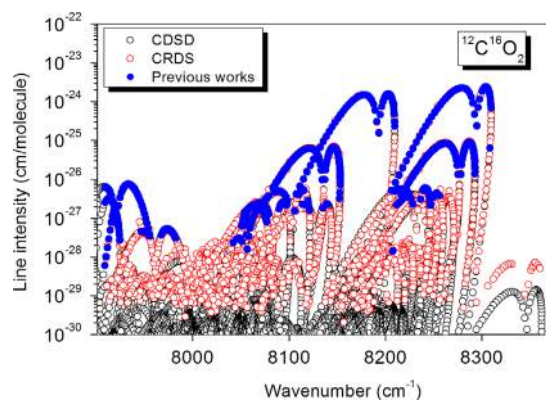


Fig. 4. Overview of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ observations between 7909 and 8370 cm^{-1} . The previous observations (full circles, blue) by Fourier Transform Spectroscopy [22–25] and by CW-CRDS [5,6] are superimposed to the present CW-CRDS measurements (open circles, red) and to the CDSD predicted spectrum (open circles, black) [20]. Note that the CDSD calculated intensities were associated with the previously measured line positions while experimentally determined intensities are used for the present CRDS observations. Note the strong underestimation of the intensity of the 20031–10002 hot band at 8345.933 cm^{-1} (see text). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

parameters to the observed wavenumbers:

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3. \quad (2)$$

here G_v is the vibrational term value, B_v is the rotational constant, D_v and H_v are centrifugal distortion constants and J is the angular momentum quantum number.

The lower state rotational constants were constrained to their literature values of Ref. [31]. As e and f sublevels

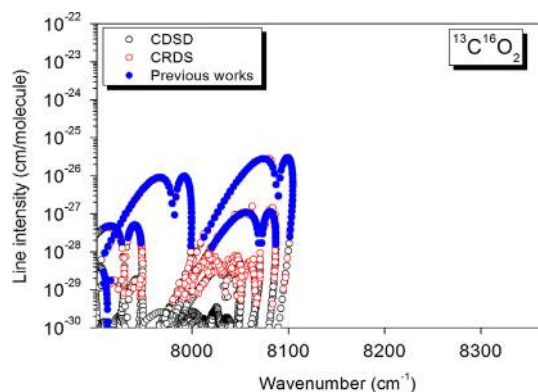


Fig. 5. Overview of the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ observations between 7909 and 8370 cm^{-1} . The previous observations (full circles, blue) by FTS [1,24,26] and by CW-CRDS [11] are superimposed to the present CW-CRDS measurements (open circles, red) and to the CDSD data (open circles, black) [20]. Note that the CDSD calculated intensities were associated with the previously measured line positions while experimentally determined intensities are used for the CRDS observations. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

may be perturbed in a different way, they were fitted independently. In the case of upper states reached through different bands or branches, a global fit was performed in order to provide a unique set of parameters for each upper state.

Tables 2–5 list the obtained constants resulting from the band-by-band fit procedure for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, respectively, ordered according to the polyad quantum number of the upper states in

increasing order of the upper vibrational term value. The band parameters relative to $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ are gathered in Table 6. For completeness, we include in these tables, a few bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ for which a too limited data set prevented derivation of the spectroscopic constants (for these bands, the upper state constants predicted using the global effective Hamiltonian are provided).

The *rms* values of the fits are on the order $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in agreement with our claimed experimental

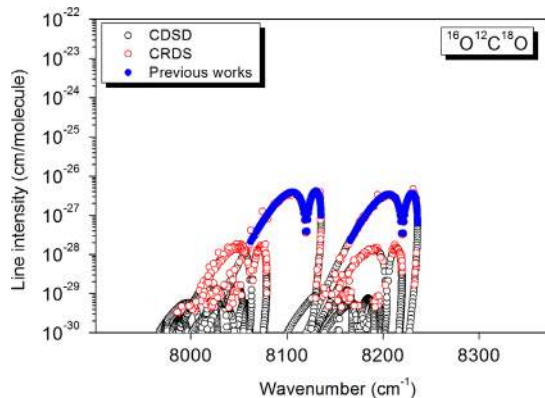


Fig. 6. Overview of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ observations between 7909 and 8370 cm^{-1} . The previous observations (full circles, blue) by Fourier Transform Spectroscopy [24,27] are superimposed to the present CW-CRDS measurements (open circles, red) and to the CDSO data (open circles, black) [20]. Note that the CDSO calculated intensities were associated with the previously measured line positions while experimentally determined intensities are used for the CRDS observations. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

uncertainty ($\sim 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). The detailed results of the band-by-band fit of the spectroscopic parameters are provided as Supplementary Material.

As an illustration of the high predictive capability of the effective Hamiltonian approach, we present in Fig. 8 a comparison of the (Obs.–Calc.) deviation for the 10031–00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, for which rotational transitions up to $J=88$ were detected. The deviations were calculated using both the CDSO values and the spectroscopic parameter values reported from FTS measurements in Ref. [25]. These FTS constants which rely on observations up to $J=45$ allow for a satisfactory extrapolation up to $J=60$ while no systematic deviation between CDSO and CRDS line positions are observed up to $J=88$.

Among the 61 analyzed bands, only the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 21122–00001 band centered at 7901.472 cm^{-1} was found strongly perturbed. The interaction mechanism was identified in Ref. [6] as a Coriolis interaction with the nearby 32211 state ($G_v=7897.55 \text{ cm}^{-1}$) belonging to the same $P=11$ polyad. The Coriolis coupling leads to a strong intensity transfer around the energy crossing at $J=29$ and 32 for e and f sublevels, respectively. A total of 30 transitions of the 32211–00001 band could be assigned. Fig. 9 illustrates the excellent agreement between the CDSO line list of the 32211–00001 and 21122–00001 bands and the CRDS observations. These bands being located around the border of the spectral ranges accessible with our DFB- and ECDL–CRDS spectrometers, the CRDS line list displayed in Fig. 9 was obtained by gathering the present measurements above 7909 cm^{-1} and the CRDS data of Ref. [6] in the $7860\text{--}7917 \text{ cm}^{-1}$ region. The very good agreement of the experimental intensity values of the transitions located in the $7909\text{--}7917 \text{ cm}^{-1}$ overlapping interval is worth noting (excluding one outlier, we

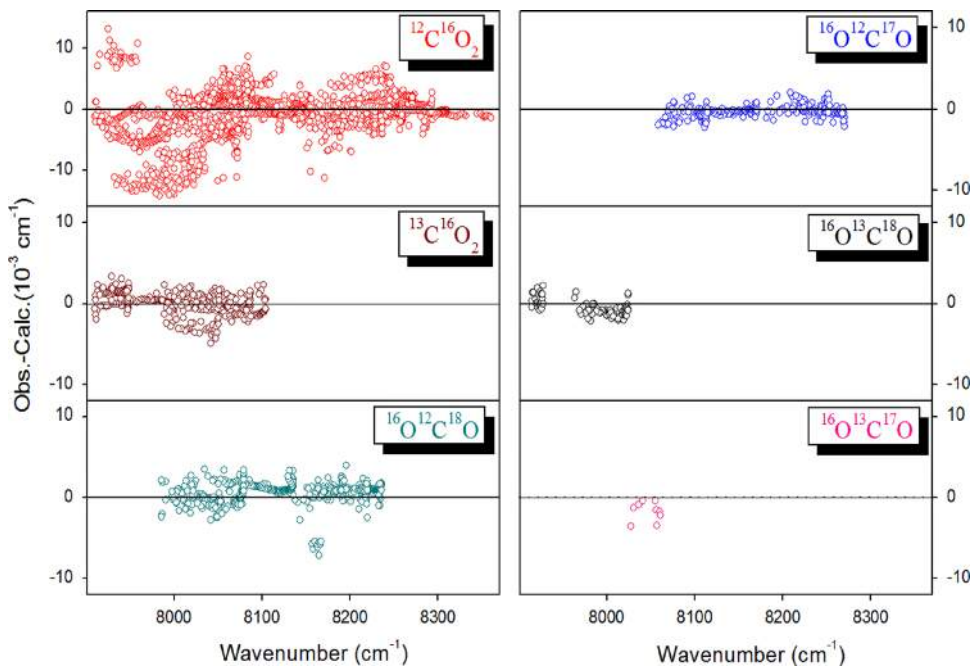


Fig. 7. Residuals between the measured line positions and those calculated using the EH models for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. In order to exclude outliers, only lines included in band-by-band fit of the spectroscopic parameters are presented.

Table 2
Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands obtained from the analysis of the CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide in the 7909–8370 cm^{-1} region.

Lower state constants [31]				
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r e)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$
00001e	0	0.39021889	1.33338	0.0077
01101e	667.37996	0.39063900	1.35295	0.0099
01101f	667.37996	0.39125465	1.36088	0.0149
10002e	1285.40834	0.39048223	1.57098	0.2173
02201e	1335.13161	0.39166676	1.37452	-0.3605
02201f	1335.13161	0.39166676	1.38022	0.0148
10001e	1388.18432	0.39018888	1.14919	0.1848
11102e	1932.47013	0.39074498	1.49447	0.1005
11102f	1932.47013	0.39169032	1.56357	0.1163
03301e	2003.24615	0.39237834	1.40009	-0.1562
03301f	2003.24615	0.39237834	1.40009	-0.1179
11101e	2076.85588	0.39040962	1.25853	0.0906
11101f	2076.85588	0.39133390	1.21099	0.0451
20003e	2548.36707	0.39110912	1.81217	0.5043
12201e	2760.72473	0.39154768	1.41703	-0.5991
12201f	2760.72473	0.39154768	1.28224	0.1013
12202e	2585.02213	0.39194333	1.39954	-0.6789
12202f	2585.02213	0.39194333	1.53364	0.1302

Upper state constants												
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r e)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous works ^f
P=11												
32211e	7897.5498(40)	0.388906(32)	9.98(60)	0	32211e–00001e	11–0	7897.5498(40)	P30/R54	7/30	0.82	1	S,G
21122e	7901.47211(20)	0.3842217(42)	-3.76(17)	0	21122e–00001e	11–0	7901.47211(20)	P38/R66	14/46	0.29	2	S,G,M1
40011e	7920.83200(17)	0.38854891(57)	0.5278(40)	1.441(71)	40011e–00001e	11–0	7920.83200(17)	P12/R62	37/37	0.52		S,M1
21121f	8056.02508(13)	0.38551429(20)	1.04040(59)	0	21121f–00001e	11–0	8056.02508(13)	Q62	28/28	0.35		M1
21121e	8056.02515(17)	0.38440066(29)	1.07771(77)	0	21121e–00001e	11–0	8056.02515(17)	P30/R64	44/44	0.66		M1
10032e	8192.550537(83)	0.38156021(14)	1.57801(51)	0.1658(50)	10032e–00001e	11–0	8192.550537(83)	P84/R84	82/82	0.33		T, M1, M2
02231e	8232.88258(31)	0.38258361(33)	1.35715(71)	0	02231e–00001e	11–0	8232.88258(31)	P62/R68	35/40	0.54		
10031e	8293.951084(92)	0.38080641(15)	1.13490(54)	0.2174(52)	10031e–00001e	11–0	8293.951084(92)	P88/R82	82/82	0.38		T, M1, M2
P=12												
30022e	8607.13348(23)	0.38324120(75)	0.7100(41)	0	30022e–01101e	12–1	7939.75352(23)	P29/R37	18/20	0.70		
					30022e–01101f	12–1		Q44	17/19			
41111e	8628.66214(15)	0.38825464(66)	0.8794(65)	5.08(16)	41111e–01101e	12–1	7961.28218(15)	P53/R51	45/46	0.48		M1
					41111e–01101f	12–1		Q8	3/4			
41111f	8628.66193(11)	0.38978337(22)	0.78054(79)	0	41111f–01101f	12–1	7961.28197(11)	P54/R54	48/49	0.40		M1
					41111f–01101e	12–1		Q1	1/1			
22221e	8727.30713(27)	0.38565787(86)	1.3459(46)	0	22221e–01101e	12–1	8059.92717(27)	P17/R43	19/19	0.71		
					22221e–01101f	12–1		Q44	10/11			
22221f	8727.30799(33)	0.38565699(98)	1.0851(52)	0	22221f–01101f	12–1	8059.92803(33)	P18/R44	19/20	0.89		
					22221f–01101e	12–1		Q41	11/14			
30021e	8756.78788(32)	0.38493420(85)	0.7286(44)	0	30021e–01101e	12–1	8089.40792(32)	P18/R45	11/12	0.75		
					30021e–01101f	12–1		Q36	14/14			

Table 2 (continued)

$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 \mathbf{r} \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous works ^f
11132e	8803.261760(71)	0.38185741(15)	1.48923(70)	0.2509(86)	11132e–01101e	12–1	8135.881800(71)	P77/R75	71/73	0.31		M1
					11132e–01101f	12–1		Q44	15/15			
11132f	8803.26177(10)	0.38274933(21)	1.56751(93)	0.122(11)	11132f–01101f	12–1	8135.88181(10)	P76/R78	69/70	0.48		M1
					11132f–01101e	12–1		Q45	18/18			
11131e	8944.132336(95)	0.38126059(22)	1.2167(11)	0.124(15)	11131e–01101e	12–1	8276.752380(95)	P73/R73	65/67	0.40		M1
					11131e–01101f	12–1		Q36	13/14			
11131f	8944.13230(11)	0.38203616(23)	1.1942(10)	0.143(12)	11131f–01101f	12–1	8276.75234(11)	P80/R78	64/65	0.51		M1
					11131f–01101e	12–1		Q43	15/16			
P=13												
42211e	9329.94363(45)	0.3902946(21)	1.789(20)	0	42211e–02201e	13–2	7994.81202(45)	P32/R32	20/23	0.81		
42211f	9329.94405(41)	0.3902840(21)	–1.342(16)	0	42211f–02201f	13–2	7994.81244(41)	P31/R35	19/25	0.98		
					42211f–02201e	13–2		Q2	1/1			
50011e	9349.82938(23)	0.38948566(87)	0.3088(58)	0	50011e–10001e	13–2	7961.64506(23)	P36/R40	36/36	0.74		
					50011e–10002e	13–2	8064.42104(23)	P18/R8	73/3			
20033e	9388.98181(10)	0.38238095(31)	1.8299(21)	0.920(37)	20033e–10001e	13–2	8000.79749(10)	P48/R50	43/43	0.50		
					20033e–10002e	13–2	8103.57347(10)	P62/R66	55/58			M1
12232e	9419.18329(14)	0.38307871(48)	1.3503(37)	1.078(74)	12232e–02201e	13–2	8084.05168(14)	P60/R58	47/48	0.47		M1
					12232e–02201f	13–2		Q31	11/11			
12232f	9419.18328(17)	0.38307950(57)	1.5262(41)	2.250(76)	12232f–02201f	13–2	8084.05167(17)	P63/R57	48/51	0.63		M1
					12232f–02201e	13–2		Q38	11/11			
20032e	9516.956346(92)	0.38049801(27)	1.4130(17)	0.823(29)	20032e–10001e	13–2	8128.772030(92)	P58/R58	47/48	0.44		M1
					20032e–10002e	13–2	8231.548010(92)	P66/R64	56/57			M1
12231e	9589.91793(15)	0.38246407(31)	1.3149(10)	0	12231e–02201e	13–2	8254.78632(15)	P60/R38	40/40	0.61		
					12231e–02201f	13–2		Q31	11/11			
12231f	9589.918527(81)	0.38246099(14)	1.22757(39)	0	12231f–02201f	13–2	8254.786920(81)	P63/R63	50/51	0.37		
					12231f–02201e	13–2		Q28	10/10			
20031e	9631.34104(11)	0.38123848(18)	0.91748(48)	0	20031e–10001e	13–2	8243.15672(11)	P66/R62	53/56	0.51		M1
					20031e–10002e	13–2	8345.93270(11)	P44/R26	21/21			
P=14												
21133f	9987.36270(18)	0.38361399(40)	1.7534(16)	0	21133f–11102f	14–3	8054.89257(18)	P54/R50	40/41	0.59		
					21133f–11102e	14–3		Q1	1/1			
21133e	9987.36292(19)	0.38239638(47)	1.5504(21)	0	21133e–11102e	14–3	8054.89279(19)	P53/R39	39/44	0.65		
					21133e–11102f	14–3		Q2	1/1			
13332e	10038.10784(23)	0.3838138(15)	1.548(21)	11.50(75)	13332e–03301e	14–3	8034.86169(23)	P45/R31	26/26	0.51		
					13332e–03301f	14–3		Q8	3/3			
13332f	10038.10896(24)	0.3838005(11)	1.2894(83)	0	13332f–03301f	14–3	8034.86281(24)	P34/R38	24/26	0.73		
					13332f–03301e	14–3		Q15	6/6			
21132e	10145.49799(44)	0.3807981(33)	–1.343(59)	–51.0(27)	21132e–11101e	14–3	8068.64211(44)	P35/R35	18/24	1.01		
					21132e–11102e	14–3	8213.02786(44)	P39/R35	22/25			
21132f	10145.50113(30)	0.3821842(13)	1.367(14)	11.06(43)	21132f–11101f	14–3	8068.64525(30)	P42/R36	22/25	0.90		
					21132f–11102f	14–3	8213.03100(30)	P50/R44	36/40			
13331e	10233.53724(18)	0.38328224(45)	1.2598(20)	0	13331e–03301e	14–3	8230.29109(18)	P51/R41	22/23	0.45		
					13331e–03301f	14–3		Q10	3			
13331f	10233.53714(25)	0.38328325(84)	1.2660(40)	0	13331f–03301f	14–3	8230.29099(25)	P48/R30	22/22	0.75		
					13331f–03301e	14–3		Q11	5/5			
21131e	10297.07345(23)	0.38137698(56)	1.0420(25)	0	21131e–11101e	14–3	8220.21757(23)	P53/R41	32/32	0.75		
					21131e–11101f	14–3		Q2	1/1			

21131f	10297.07240(22)	0.38240253(83)	1.0322(57)	0	21131f–11101f	14–3	8220.21652(22)	P40/R36	22/22	0.52
10042e	10444.89201(30)	0.3785987(13)	1.599(10)	0	21131f–11101e	14–3		Q3	2/2	
10041e	10546.61388(28)	0.37767751(70)	1.1286(31)	0	10042e–0001e	14–3	8095.74910(30)	P35/R35	22/24	0.66
					10041e–00011e	14–3	8197.47097(28)	P47/R47	28/31	0.71
P = 15										
22233e	10592.2996(12)	0.3837874(63)	0.687(70)	0	22233e–12202e	15–4	8007.2775(12)	P30/R24	12/12	1.01
22233f	10592.29781(99)	0.3838011(58)	1.277(66)	0	22233f–12202f	15–4	8007.27568(99)	P27/R27	12/13	0.92
30034e	10567.60029(50)	0.3832053(26)	2.089(27)	0	30034e–20003e	15–4	8019.23322(50)	P30/R30	22/25	0.90
30033e	10724.031805 ^a				30033e–20003e	15–4	8175.664740	P24/R24	7/7	3
22232e	10776.08828 ^b				22232e–12202e	15–4	8191.06615	P18/R16	3/3	3
22232f	10776.08706 ^c				22232f–12202f	15–4	8191.06493	P33/R9	7/7	3
22231e	10955.721027 ^d				22231e–12201e	15–4	8194.996300	P12/R12	2/2	3
22231f	10955.721092 ^e				22231f–12201f	15–4	8194.996360	P21	3/3	3

The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G'_v - G_v$.

^b Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of observed lines for a given band and n is the number of these lines involved in the fit.

^d Root mean square of residuals of the spectroscopic parameters fit are given in 10^{-3} cm^{-1} .

^e 1-Coriolis resonance interaction 32211e ↔ 21122e. Energy level crossing at $J=29$. The lines P16–P30 and R10–R14 were taken in Ref. [1].

^f 2-Coriolis resonance interaction 32211e ↔ 21122e. Energy level crossing at $J=29$. The lines P6–P38 and R0–R10 were taken in Ref. [1].

^g 3-Very weak lines. Assignment not confirmed by lower state combination differences. Not fitted.

^h Previous reports: S: Song et al. [6]; G: Giver et al. [22]; T: Teffo et al. [23]; M1: Mandin [24]; and M2: Miller et al. [25].

ⁱ The given parameter values were obtained from the EH predictions.

obtained an average and *rms* deviation of 0.990 and 4.3%, respectively, for the intensity ratios of 11 lines in common).

5. Modeling and fitting of the line intensities

The large amount of intensity values obtained in this work deserves to be used for comparison to the calculated values of the Carbon Dioxide Spectroscopic Databank included in the last version of the HITRAN database [21]. Fig. 10 shows the ratios of the CRDS and CDS intensities for $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ versus the experimental intensity values. The agreement is very good for most of the bands but important systematic deviations are noted for two hot bands: (i) the very weak 20031–10002 band at 8345.93 cm^{-1} has line intensities on the order of $5 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ while the CDS intensities are predicted to be about six times smaller (see also Fig. 4), (ii) the 20033–10001 band at 8000.79 cm^{-1} , with line intensities of about $8 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{molecule}$, is predicted to be about 50% weaker than observed.

In spite of the weakness of the 20031–10002 band, the evidenced intensity disagreement may have a significant impact because this band is located in a highly transparent region and constitutes the main contributor to the residual absorption above the 10031–00001 band at 8294 cm^{-1} (see Fig. 4).

The observed discrepancies are a consequence of the lack of some effective dipole moment parameters in the expansion used to generate the CDS line list. Consequently, the presently obtained intensity dataset gathered with literature intensity measurements gives the opportunity to improve the EDM parameters of the $\Delta P=11$ series of transitions.

In this section, we use intensities measured in this work together with previously published measurements to fit the $\Delta P=11$ EDM parameters of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopologues. The used effective operator approach for the line intensity modeling has been presented in Refs. [17,37–39] and the computer code used to fit the EDM parameters is described in Ref. [39]. The fit minimizes the value of the dimensionless standard deviation, χ , defined as

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{\text{obs}} - S_i^{\text{calc}})/\delta_i)^2}{N-n}}, \quad (3)$$

where S_i^{obs} and S_i^{calc} are, respectively, observed and calculated values of the intensity for the i th line, $\delta_i = (S_i^{\text{obs}} - \sigma_i)/100\%$ is the absolute measurement error of the i th line, σ_i is the measurement error in %, N is the number of fitted line intensities, and n is the number of adjusted effective dipole moment parameters. Another value used to characterize the quality of the fit is the root mean square deviation

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{\text{obs}} - S_i^{\text{calc}})/S_i^{\text{obs}})^2}{N}} 100\%. \quad (4)$$

The line intensity calculations used the eigenfunctions of the effective Hamiltonians derived in the following references: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: [2]; $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: [1]; $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: [12];

Table 3
Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands obtained from the analysis of the CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide in the 7909–8370 cm^{-1} region.

Lower state constants [31]												
$(V_1V_2 \ell_2V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.39023754	1.33346	0.0151								
01101e	648.47803	0.39061133	1.35489	0.0497								
01101f	648.47803	0.39124542	1.36377	0.0305								
10002e	1265.82778	0.39091592	1.58290	0.2406								
02201e	1297.26326	0.39161360	1.32714	−0.0634								
02201f	1297.26326	0.39161360	1.38798	−0.0256								
10001e	1370.06211	0.38971769	1.20251	0.2207								
Upper state constants												
$(V_1V_2 \ell_2V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P' - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous works ^f
P=11												
10032e	7981.17979(10)	0.38228029 (25)	1.5713 (14)	0.324(20)	10032e–00001e	11–0	7981.17979(10)	P56/R70	62/62	0.38		M1,D,C,M2
10031e	8089.02088(10)	0.38073989 (25)	1.2003 (12)	0.255(16)	10031e–00001e	11–0	8089.02088(10)	P74/R72	61/61	0.39		M1,D,M2
P=12												
11132f	8578.38634(11)	0.38339492 (21)	1.55052 (72)	0	11132f–01101f	12–1	7929.90831(11)	P46/R58	42/43	0.43	1	M1,D,C
					11132f–01101e	12–1		Q7	4/4			
11132e	8578.38711(13)	0.38242905 (27)	1.42645 (96)	0	11132e–01101e	12–1	7929.90908(13)	P49/R57	43/46	0.54	2	M1,D,C
					11132e–01101f	12–1		Q6	3/3			
11131e	8719.39286(10)	0.38127237 (19)	1.23128 (63)	0	11131e–01101e	12–1	8070.91483(10)	P57/R59	48/50	0.42		M1,D
					11131e–01101f	12–1		Q16	5/5			
11131f	8719.39301(16)	0.38199319 (31)	1.2155 (10)	0	11131f–01101f	12–1	8070.91498(16)	P60/R54	47/49	0.60		M1,D
					11131f–01101e	12–1		Q21	4/4			
P=13												
20033e	9158.87213 ^g				20033e–10002e	13–2	7893.04435	R38	/4		3	C
20032e	9302.13477(23)	0.38114850 (70)	1.5046 (37)	0	20032e–10001e	13–2	7932.07266(23)	P20/R32	10/13	0.78		C
					20032e–10002e	13–2	8036.30699(23)	P42/R46	31/33			
12231e	9346.55915(29)	0.38247134 (88)	1.2666 (55)	0	12231e–02201e	13–2	8049.29589(29)	P42/R34	24/28	0.57		
12231f	9346.55991(39)	0.3824667 (16)	1.235 (11)	0	12231f–02201f	13–2	8049.29665(39)	P37/R37	24/27	0.90		
20031e	9404.12684(28)	0.38066258 (94)	0.9434 (57)	0	20031e–10001e	13–2	8034.06473(28)	P42/R38	30/32	0.70		

Notes

The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.

^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines involved in the fit.

^d Root mean square of residuals of the spectroscopic parameters fit are given in 10^{-3}cm^{-1} .

^e 1- The lines P22–P46 were taken in Ref. [6].

2- The lines P21–P49 were taken in Ref. [6].

3- Few weak lines. Not fitted.

^f Previous reports: M1: Mandin [24]; D: Ding et al. [1]; C: Campargue et al. [11]; and M2: Miller et al. [26].

^g The given parameter values were obtained from the EH predictions.

Table 4Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands obtained from the analysis of the CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide in the 7909–8370 cm^{-1} region.

Lower state constants [31]												
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r e)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.36818450	1.18701	−0.0015								
01101e	662.37335	0.36860192	1.20678	0.0186								
01101f	662.37335	0.36915324	1.20692	−0.0285								
10002e	1259.42520	0.36812143	1.36612	0.1819								
02201e	1325.141	0.36956416	1.24872	−0.3814								
02201f	1325.141	0.36956416	1.23158	0.0603								
Upper state constants												
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r e)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P' - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N ^c	RMS ^d	Note ^e	Previous works ^f
P=11												
10032e	8120.10204 (10)	0.35970273 (15)	1.38282 (36)	0	10032e–00001e	11–0	8120.10204 (10)	P66/R67	102/107	0.56		M1, W
10031e	8220.357814 (81)	0.35968112 (13)	0.99025 (37)	0	10031e–00001e	11–0	8220.357814 (81)	P65/R62	93/94	0.44		M1, W
P=12												
11132f	8725.73997 (21)	0.36088418 (48)	1.3839 (21)	0	11132f–01101f	12–1	8063.36662 (21)	P48/R49	67/75	0.74		
11132e	8725.74038 (17)	0.36012149 (41)	1.3217 (19)	0	11132e–01101e	12–1	8063.36703 (17)	P50/R41	63/73	0.59	1	
					11132e–01101f	12–1		Q1	1/1			
11131f	8866.49740 (17)	0.36075307 (42)	1.0594 (19)	0	11131f–01101f	12–1	8204.12405 (17)	P50/R42	51/55	0.52		
11131e	8866.49784 (21)	0.36000157 (46)	1.0860 (20)	0	11131e–01101e	12–1	8204.12449 (21)	P52/R41	51/56	0.58		
P=13												
20033e	9297.59842 (35)	0.3603105 (20)	1.581 (21)	0	20033e–10002e	13–2	8038.17322 (35)	P33/R28	24/27	0.76		
12232e	9336.82338 (67)	0.3612616 (42)	1.235 (51)	0	12232e–02201e	13–2	8011.68238 (67)	P27/R26	15/16	0.71		
12232f	9336.82298 (65)	0.3612649 (47)	1.268 (61)	0	12232f–02201f	13–2	8011.68198 (65)	P27/R22	14/16	0.70		
20032e	9412.75566 (42)	0.3590541 (20)	1.109 (18)	0	20032e–10002e	13–2	8153.33046 (42)	P17/R31	9/13	0.47		
12231e	9508.0528 (14)	0.3610844 (97)	1.02 (13)	0	12231e–02201e	13–2	8182.9118 (14)	P21/R24	8/8	0.74		
12231f	9508.0518 (10)	0.3610922 (68)	1.075 (97)	0	12231f–02201f	13–2	8182.9108 (10)	P21/R23	8/8	0.51		

The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G'_v - G_v$.^b Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines involved in the fit.^d Root mean square of residuals of the spectroscopic parameters fit are given in 10^{-3}cm^{-1} .^e 1 The lines P3–P10 and R1–R3 are not resolved. They were excluded from the fit.^f Previous reports: M1: Mandin [24] and W: Wang et al. [27].

Table 5Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ bands obtained from the analysis of the CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide in the $7909\text{--}8370\text{ cm}^{-1}$ region.

Lower state constants [31]												
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.37861462	1.26428	0								
01101e	664.72914	0.37902973	1.26216	0								
01101f	664.72914	0.37961283	1.27387	0								
Upper state constants												
$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P' - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Note ^e	Previous works ^f
P=11												
10032e	8154.463162 (94)	0.37004834 (18)	1.48506 (64)	0	10032e–00001e	11–0	8154.463162 (94)	P58/R58	86/88	0.48		M1, G, L
10031e	8254.39109 (11)	0.36967999 (23)	1.05767 (75)	0	10031e–00001e	11–0	8254.39109 (11)	P58/R57	71/73	0.52		M1, G, L
P=12												
11131e	8902.55511 (35)	0.3700605 (11)	1.1327 (70)	0	11131e–01101e	12–1	8237.82597 (35)	P40/R34	31/35	0.66	1	
11131f	8902.55557 (36)	0.3708231 (15)	1.080 (12)	0	11131f–01101f	12–1	8237.82643 (36)	P33/R35	21/29	0.71		
11132f	8762.35917 (29)	0.37122737 (92)	1.4577 (59)	0	11132f–01101f	12–1	8097.63003 (29)	P37/R39	30/35	0.66		G
11132e	8762.35997 (27)	0.37040121 (74)	1.3665 (40)	0	11132e–01101e	12–1	8097.63083 (27)	P35/R43	38/44	0.69		G

The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.^b Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.^c N is the number of the observed lines for a given branch and n is the number of these lines involved in the fit.^d Root mean square of residuals of the spectroscopic parameters fit are given in 10^{-3} cm^{-1} .^e 1 The lines R1–R4 are not resolved. They were excluded from the fit.^f Previous reports: M1: Mandin [24]; G: Golebiowski et al. [28], and L: Lyulin et al. [29].

Table 6Spectroscopic constants (in cm^{-1}) of the $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ bands obtained from the analysis of the CW-CRDS spectrum of natural carbon dioxide in the 7909–8370 cm^{-1} region.

Lower state constants [31]					
Isotopologue	$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	00001e	0	0.36818116	1.18498	0
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	00001e	0	0.37861700	1.24220	0

Upper state constants												
Isotopologue	$(V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \epsilon)$	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Fitted bands	$P' - P''$	ΔG_v^a	Observed lines ^b	n/N^c	RMS ^d	Previous works ^e
	$P=11$											
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	10032e	7911.56993 (41)	0.3604313 (17)	1.384 (15)	0	10032e–00001e	11–0	7911.56993 (41)	R33	24/27	0.80	C
	10031e	8009.25268 (14)	0.35952574 (52)	1.0118 (36)	0	10031e–00001e	11–0	8009.25268 (14)	P42/R35	63/65	0.58	D
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	10031e	8046.2918 (11)	0.3695420 (55)	1.003 (49)	0	10031e–00001e	11–0	8046.2918 (11)	P20/R30	9/13	0.89	

The confidence interval (1 SD) is given between parentheses in the units of the last quoted digit.

^a $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.^b Observed branch with the maximum value of the total angular momentum quantum number.^c N is the number of the observed lines for a given band and n is the number of these lines involved in the fit.^d Root mean square of residuals of the spectroscopic parameters fit are given in 10^{-3}cm^{-1} .^e Previous reports: C: Campargue et al. [11] and D: Ding et al. [30].

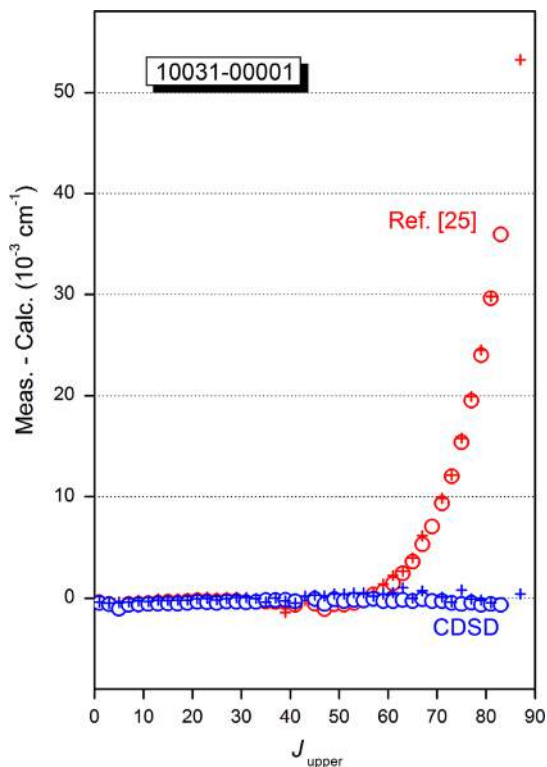


Fig. 8. Differences between the line positions of the 10031–00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ measured by CRDS up to $J_{up}=87$ and (i) the corresponding predicted values included in the CDS database (blue); (ii) values calculated using the spectroscopic constants of Ref. [25] (red). Circles and crosses correspond to upper energy derivation through the $P(J+1)$ and $R(J-1)$ lines, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$: [19]; $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [13]; $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$: [14]. The total internal partition functions were taken from Ref. [40].

The characteristics of the input data and the results of the fits are presented in Table 7. The fitted sets of the EDM parameters are given in Table 8. The band-by-band intensity fit statistics are summarized in a table provided as Supplementary Material. The value of the mean residual (MR) presented in this table is defined by

$$MR = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (S_i^{obs} - S_i^{calc}) / S_i^{obs} 100\%, \quad (5)$$

where N is the number of fitted line intensities for a given band.

5.1. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

The previous set of $\Delta P=11$ EDM parameters of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ were derived in Ref. [6] on the basis of the measured intensities collected from Refs. [6,22,23,32–34]. Fifteen EDM parameters were fitted to 1911 measured intensities of 45 bands. The dimensionless standard deviation, χ , of the fit was 1.3 and the *rms* of residuals was 4.9%. In all the above-cited measurements, natural samples were used. Valero [32] performed line intensity measurements of the 40013–00001 and 41113–01101 bands at 7593 and 7584 cm^{-1} , respectively. Valero and Boese [33] reported line intensities of

the 40012–00001 and 41112–01101 bands at 7734 and 7758 cm^{-1} , respectively, while Giver et al. [22] used the Ames 25-m base-path White-type cell and an FTS spectrometer to measure the line intensities of the 40011–00001 and 40014–00001 bands at 7460 and 7921 cm^{-1} , respectively, with individual intensity error ranging from 2% to 10%. Wattson et al. [34] used a similar approach to study the 21122–00001 band at 7901 cm^{-1} and the 32211–00001 forbidden band at 7897 cm^{-1} .

Of particular interest for comparison with the present CRDS intensity values are the FTS intensity measurements by Teffo et al. [23] of the strongest lines of the 10031–00001 and 10032–00001 bands at 8294 and 8192 cm^{-1} , as well as of the 40013–00001 and 40014–00001 bands. For 65 line intensities in common (all larger than 3.6×10^{-25} $\text{cm}/\text{molecule}$), we obtained an average intensity ratio of 0.992 with a standard deviation of 2.8% well within the 5% and 3% error bars claimed in this work and by Teffo et al., respectively.

Finally, Shao et al. [35] measured intensities of the 40013–00001 and 41113–01101 bands with 5% and 10%, uncertainties respectively, using a highly sensitive tunable diode laser absorption spectroscopy technique. The most extensive $\Delta P=11$ intensity dataset was obtained in our previous CRDS study in the 7123–7917 cm^{-1} region [6]: line intensity values of 36 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands ranging between 1.2×10^{-29} and 4.5×10^{-25} $\text{cm}/\text{molecule}$ were reported with the uncertainties between 3% and 6%.

The input data file for the present $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ EDM fit includes the line intensities measured in the present work and those from Refs. [6,22,23,34,35]. The data from Refs. [32,33] were not used since they were superseded by more recent and accurate measurements. The line intensity uncertainties of the present measurements were set to 5% for the intensities larger than 1.0×10^{-28} $\text{cm}/\text{molecule}$, 10% for the intensities between 1.0×10^{-29} and 1.0×10^{-28} $\text{cm}/\text{molecule}$ and 30% for the intensities below 1.0×10^{-29} $\text{cm}/\text{molecule}$. For the weighting of the line intensities from Refs. [6,22,23,35], the uncertainties declared by the authors were used and the uncertainties of the line intensities from Ref. [34] were set to 5%.

5.2. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Wang et al. [36] measured line intensities for four $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands by FTS in the 7440–8105 cm^{-1} range using ^{13}C enriched sample: 10031–00001, 10032–00001, 40012–00001 and 40013–00001. Ninety-three measurements are in common with our measurements performed with natural carbon dioxide. We obtained an average intensity ratio of 0.977 with a standard deviation of 4.4% well within the 5% error bar claimed in the two studies. In Ref. [36], four $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ $\Delta P=11$ EDM parameters were fitted to the FTS intensity values. The dimensionless standard deviation, χ , of the fit was 0.64 and the *rms* of residuals was 3.2%. Later, in Ref. [6], we measured line intensities of thirteen $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ bands in natural CO_2 in the 7147–7917 cm^{-1} region. The average uncertainty of the line intensity determination was 3%. In the present work we have fitted ten $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ EDM parameters to the line intensities

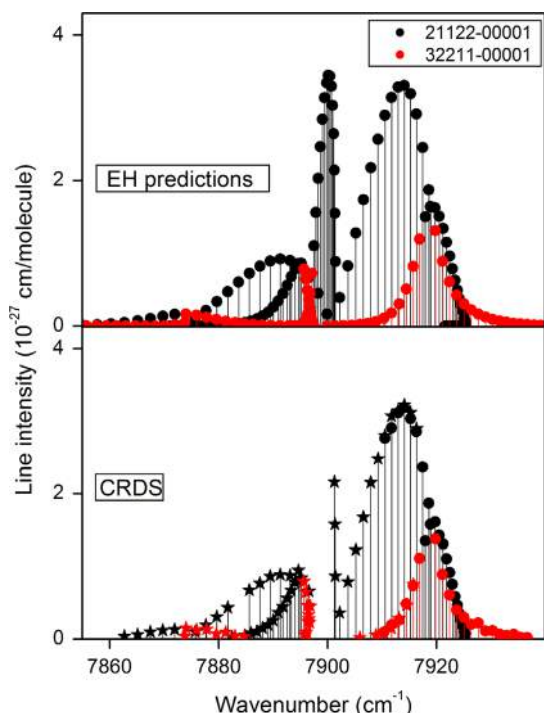


Fig. 9. The 21122–00001 band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ affected by a strong Coriolis interaction between the 21122 and 32211 states. The Coriolis coupling leads to a strong intensity transfer to the 32211–00001 band around the energy crossing at $J=29$ and 32 for e and f sublevel, respectively. On the lower panel, below 7917 cm^{-1} , the CRDS list includes the measurements of Ref. [6] (full stars) (note that part of the Q branch is missing because of a gap in the recordings of Ref. [6]).

measured in this work and to those from Refs. [6,36]. The dimensionless standard deviation, χ , of the present fit is 1.09 and the *rms* of residuals is 7.1%.

For $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, to our knowledge, measured intensities were reported only in Ref. [6] from CRDS spectrum of natural carbon dioxide (six $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ bands and two $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ bands). As for $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, no intensity measurements were previously reported for the $\Delta P=11$ series.

6. Comparison to the AMES line list

In the preceding sections we have demonstrated the very good predictive ability of our models of the effective Hamiltonians and effective dipole moment operators for the carbon dioxide isotopologues. The exceptions were two very weak hot bands, 20031–10002 and 20033–10001 of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, which were predicted with considerably underestimated intensities because of the lack of some effective dipole moment parameters. The newly fitted set of effective dipole moment parameters reproduces very well the line intensities of these bands. It is interesting to compare the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ measured intensities with the calculated intensities from the recent AMES-296 line list [41]. This line list is based on an *ab initio* dipole moment surface and an empirically refined potential energy surface. In Fig. 11, MR and RMS of the residuals between measured and AMES calculated intensities are

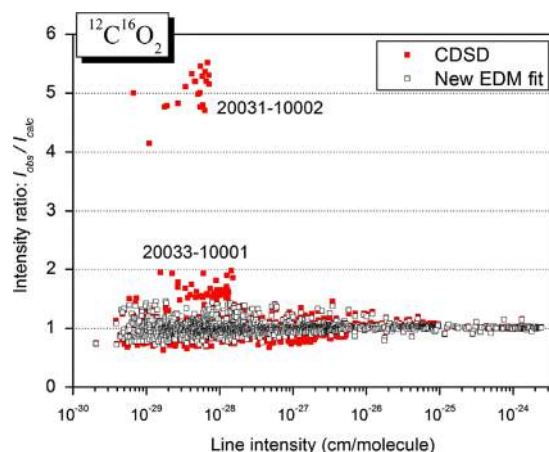


Fig. 10. Variation of the ratio of the experimental and calculated intensities versus the experimental intensity values of the $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ transitions in the $7909\text{--}8370\text{ cm}^{-1}$ region. CDS (red squares): the calculated intensities are those of the present version of the Carbon Dioxide Spectroscopic Databank used for HITRAN2012; new EDM fit (open squares): the calculated intensities are those obtained in this work after refinement of the $\Delta P=11$ EDM parameters. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 7

Experimental data and results of the line intensity fits.

	N_{band}^a	N_{fit}^b	N_{par}^c	χ	RMS (%)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	73	3455	19	1.14	8.1
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	19	896	10	1.09	7.1
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	14	725	7	1.15	10.7
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	6	332	5	1.07	8.5
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	2	83	2	1.22	12.0
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	1	8	1	1.15	10.7

^a N_{band} – number of bands included in the fit.

^b N_{fit} – number of lines included in the fit.

^c N_{par} – number of adjusted parameters.

plotted for the different bands. The RMS of most bands is less than 10% while MR values are scattered around zero from -10% to 15% . Note that for the above problematic 20031–10002 and 20033–10001 hot band the MR for AMES data are -2.5% and -3.0% , respectively. These results constitute a further confirmation of the good accuracy of the *ab initio* intensities of the AMES line list.

7. Conclusion

The absorption spectrum of ‘natural’ carbon dioxide in the $7909\text{--}8370\text{ cm}^{-1}$ range has been recorded with an unprecedented sensitivity by using a newly developed CW-Cavity Ring Down spectrometer based on a fiber-connected External Cavity Diode Laser. As a result of the very high sensitivity of the recordings, numerous transitions with intensity values down to $10^{-30}\text{ cm/molecule}$ were newly detected. More than 3400 transitions belonging to the six major isotopologues of ‘natural’ carbon dioxide ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$) were assigned using the predictions of effective Hamiltonian models. All but one band were found

Table 8Effective dipole moment parameters for the $\Delta P=11$ series of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

Parameter ^a	Order	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Value ^b					
						$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$
M	10^{-4}	1	0	3	0	0.74655 (99)	0.7008 (10)	0.7353 (12)	0.7315 (17)	0.6813 (47)	-0.710(14)
κ_1	10^{-1}	1	0	3	0	-0.838 (19)	-0.180 (91)				
κ_2	10^{-1}	1	0	3	0	0.1010 (81)					
κ_3	10^{-1}	1	0	3	0	-0.344 (81)					
b_J	10^{-3}	1	0	3	0	0.045 (26)	0.072 (43)	0.145 (61)	0.261 (92)		
M	10^{-5}	0	2	3	0	-0.2199 (22)	-0.1959 (35)	-0.2140 (50)	-0.2013 (77)	-0.256 (24)	
M	10^{-4}	4	0	1	0	0.163174 (84)	0.14142 (17)	0.16271 (22)	0.16440 (44)		
b_J	10^{-3}	4	0	1	0	0.382 (16)	0.446 (45)	0.459 (56)			
M	10^{-5}	3	2	1	0	-0.12496 (45)	-0.1059 (14)	-0.1404 (21)	-0.1388 (76)		
M	10^{-7}	2	4	1	0	0.445 (14)	0.298 (55)	0.203 (94)			
M	10^{-5}	2	1	2	1	-0.26028 (50)					
b_J	10^{-1}	2	1	2	1	0.38564 (11)					
M	10^{-6}	1	3	2	1	0.1603 (19)					
b_J	10^{-1}	1	3	2	1	0.774 (69)					
M	10^{-6}	3	-1	2	1	-0.140 (10)					
b_J	10^{-1}	3	-1	2	1	-0.257 (52)					
M	10^{-7}	5	1	0	1	0.0589 (93)	-0.51 (14)				
b_J	10^{-1}	5	1	0	1	2.192 (11)	-0.41 (11)				
M	10^{-8}	4	3	0	1	-0.41 (14)					

^a The parameters M are given in Debye while the κ_i and b_J parameters are dimensionless. Only relative signs of the M parameters within a given series of transitions are determined.

^b The numbers in parentheses correspond to one standard deviation in units of the last quoted digit.

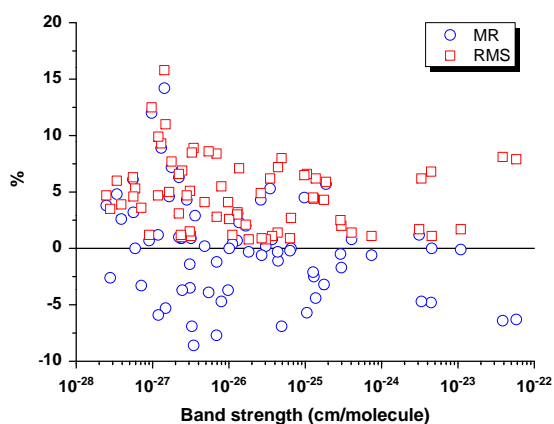


Fig. 11. Comparison of the measured and AMES calculated line intensities. MR – mean residual for a band. RMS – root mean square of the residuals for a band.

unperturbed. Accurate spectroscopic parameters of the upper states of 57 bands were derived from a fit of the measured line positions (typical *rms* deviations of about $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

The obtained results fully confirm the very high predictive capability of the effective models developed for each of the studied isotopologues. Nevertheless, a few significant deviations were evidenced for the main isotopologue, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$: some measured line positions of hot bands around 8000 cm^{-1} deviate by $15 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ from their predicted values included in HITRAN2012 and the 20031–10002 hot band at 8345.933 cm^{-1} was predicted to be about six times weaker than measured.

The global fits of the obtained intensity values of the $\Delta P=11$ series of transitions were used to refine or

determine the corresponding set of effective dipole moment parameters of the six studied isotopologues. These EDM parameters will help to improve the line intensities of carbon dioxide in the most currently used spectroscopic databases. In particular, the description of the very weak CO_2 absorption around 8300 cm^{-1} will be significantly improved. This may impact analysis of Venus spectra in this important transparency window.

In the same way, the large set of line positions reported in this work will be used to refine the effective Hamiltonian parameters of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. It will allow for a further improvement of a new version of the CDSD databank.

Acknowledgments

The support of the Laboratoire International Associé SAMIA between CNRS (France) and RAS (Russia) is acknowledged. E.V. Karlovets thanks the Embassy of France in Moscow for support of her Ph.D. grant. This work was performed in the frame of the LabexOSUG@2020 (ANR10 LABX56).

Appendix A. Supplementary information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.04.001>.

References

- [1] Ding Y, Macko P, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, et al. High sensitivity cw-cavity ringdown and Fourier transform absorption spectroscopies of $^{13}\text{CO}_2$. *J Mol Spectrosc* 2004;226:146–60.

- [2] Majcherova Z, Macko P, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, et al. High-sensitivity CW-cavity ringdown spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2005;230:1–21.
- [3] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near 1.5 μm . *J Mol Spectrosc* 2006;238:241–55.
- [4] Perevalov BV, Kassi S, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : Line positions analysis and critical review of the current databases. *J Mol Spectrosc* 2008;252:143–59.
- [5] Kassi S, Song K-F, Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (I): line positions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:1801–14.
- [6] Song K-F, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI, Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near 1.35 μm (II): new observations and line intensities modeling. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;111:332–44.
- [7] Perevalov BV, Campargue A, Gao B, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the 1.6 μm region. *J Mol Spectrosc* 2008;252:190–7.
- [8] Perevalov BV, Kassi S, Romanini D, Perevalov VI, Tashkun SA, Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the 5900–7000 cm^{-1} region. *J Mol Spectrosc* 2007;241:90–100.
- [9] Perevalov BV, Deleporte T, Liu AW, Kassi S, Campargue A, Vander Auwera J, et al. Global modeling of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities from CW-CRDS and FTS measurements in the 1.6 and 2.0 micrometer regions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:2009–26.
- [10] Perevalov BV, Perevalov VI, Campargue A. A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2008;109:2437–62.
- [11] Campargue A, Song KF, Mouton N, Perevalov VI, Kassi S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): line positions. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2010;11:659–74.
- [12] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Béguier S, Kassi S, Tashkun SA, et al. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modelling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;130:116–33.
- [13] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : II. Analysis and theoretical modelling of the $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2014;136:71–88.
- [14] Karlovets EV, Campargue A, Mondelain D, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : III. Analysis and theoretical modelling of the of the $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2014;136:89–107.
- [15] Kassi S, Campargue A. Cavity Ring Down Spectroscopy with 5×10^{-13} cm^{-1} sensitivity. *J Chem Phys* 2012;137:234201.
- [16] Rothman LS, Gordon IE, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, Birk M, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2009;110:533–72.
- [17] Teffo JL, Sulakshina ON, Perevalov VI. Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1992;156:48–64.
- [18] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Rothman LS, Tyuterev VG. Global Fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1998;60:785–801.
- [19] Borkov YuG, Jacquemart D, Lyulin OM, Tashkun SA, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200–4700 cm^{-1} region. Global modelling of the line positions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2014;137:57–76.
- [20] Perevalov VI, Tashkun SA. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications. In: Proceedings of the 10th HITRAN database conference. Cambridge MA, USA; 2008. The databank is available at the site ftp.iao.ru/pub/CDS-2008/296.
- [21] Rothman LS, Gordon IE, Babikov YL, Barbe A, Benner DC, Bernath PF, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;130:4–50.
- [22] Giver LP, Chackerian Jr C, Spencer MN, Brown LR, Wattson RB. The Rovibrational Intensities of the $(40^0_1)-(00^0_0)$ Pentad absorption bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ between 7284 and 7921 cm^{-1} . *J Mol Spectrosc* 1996;175:104–11.
- [23] Teffo JL, Claveau C, Kou Q, Guelachvili G, Ubelmann A, Perevalov VI, et al. Line Intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 1.2–1.4 μm spectral region. *J Mol Spectrosc*. 2000;201:249–55.
- [24] Mandin JY. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and 2.5 μm . *J Mol Spectrosc* 1977;67:304–21.
- [25] Miller CE, Brown LR. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide I. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ line positions. *J Mol Spectrosc* 2004;228:329–54.
- [26] Miller CE, Montgomery MA, Onorato RM, Johnstone C, McNicholas TP, Kovacic B, et al. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions. *J Mol Spectrosc* 2004;228:355–74.
- [27] Wang L, Perevalov VI, Tashkun SA, Song KF, Hu SM. Fourier Transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800–8500 cm^{-1} region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. *J Mol Spectrosc* 2008;247:64–75.
- [28] Golebiowski D, Herman M, Lyulin OM. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the 1.2–1.25 μm region. *Can J Phys* 2013;91:963–5.
- [29] Lyulin OM, Karlovets EV, Jacquemart D, Lu Y, Liu AW, Perevalov VI. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700–8300 cm^{-1} wavenumber region. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2012;113:2167–81.
- [30] Ding Y, Perevalov VI, Tashkun SA, Teffo JL, Liu AW, Hu SM. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: high-resolution absorption spectrum between 4000 and 9500 cm^{-1} and global fitting of vibration-rotational line positions. *J Mol Spectrosc* 2003;222:276–83.
- [31] Rothman LS, Hawkins RL, Wattson RB, Gamache RR. Energy levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1992;48:537–66.
- [32] Valero FPJ. Absolute intensity measurements of the CO_2 bands $401_{III} \leftarrow 000$ and $411_{III} \leftarrow 010$. *J Mol Spectrosc* 1977;68:269–79.
- [33] Valero FPJ, Boese RW. The absorption spectrum of CO_2 around 7740 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1977;18:391–8.
- [34] Wattson RB, Giver LP, Kshirsagar RJ, Freedman RS, Chackerian Jr C. Direct numerical diagonalization line-by-line calculations compared to line parameters in several weak interacting CO_2 bands near 7901 cm^{-1} . In: Proceedings of 5th Biennial HITRAN conference. Bedford, MA; 1998. p. 29.
- [35] Shao J, Gao XM, Deng LH, Huang W, Yang Y, Pei SX, et al. Highly sensitive tunable diode laser absorption spectroscopy of CO_2 around 1.31 μm . *Chin Phys Lett* 2004;21:1908–10.
- [36] Wang L, Perevalov VI, Tashkun SA, Ding Y, Hu S-M. Absolute line intensities of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 4200–8500 cm^{-1} region. *J Mol Spectrosc* 2005;234:84–92.
- [37] Perevalov VI, Lobodenko EI, Lyulin OM, Teffo JL. Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide. *J Mol Spectrosc* 1995;171:435–52.
- [38] Teffo JL, Lyulin OM, Perevalov VI, Lobodenko EI. Application of the effective operator approach to the calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line intensities. *J Mol Spectrosc* 1998;187:28–41.
- [39] Tashkun SA, Perevalov VI, Teffo JL, Tyuterev VG. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational rotational line intensities using the effective operator approach. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 1999;62:571–98.
- [40] Laraia AL, Gamache RR, Lamouroux J, Gordon IE, Rothman LS. Total internal partition sums to support planetary remote sensing. *Icarus* 2011;215:391–400.
- [41] Huang X, Freedman RS, Tashkun SA, Schwenke DW, Lee TJ. Semi-empirical $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ IR line lists for simulations up to 1500 K and 20,000 cm^{-1} . *J Quant Spectrosc Radiat Transfer* 2013;130:134–46.

Расчет параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J изотопических модификаций молекулы CO_2

Е.В. Карловец, В.И. Перевалов*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 30.08.2010 г.

Получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа. С использованием полученных изотопических соотношений выполнен численный расчет соответствующих параметров эффективного дипольного момента для ряда изотопических модификаций молекулы CO_2 . Проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений параметров.

Ключевые слова: молекула углекислого газа, параметры эффективного дипольного момента, изотопические модификации; carbon dioxide, effective dipole moment parameters, isotopologues.

Введение

Интенсивности линий изотопических модификаций молекулы CO_2 представляют несомненный интерес для различных приложений, в том числе в атмосферной физике и астрофизике. В настоящее время информация об интенсивностях спектральных линий ряда изотопических модификаций этой молекулы отсутствует в литературе. Восполнить недостающую информацию можно расчетами в рамках метода эффективных операторов, для чего необходимо знание параметров эффективного дипольного момента.

Целью настоящей работы является получение изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента молекулы CO_2 , которые дают возможность пересчета этих параметров основной изотопической модификации на соответствующие параметры других изотопических модификаций.

1. Интенсивность линии

Методика расчета интенсивностей спектральных линий молекулы CO_2 в рамках метода эффективных операторов разработана в [1–3]. Характерной особенностью молекулы CO_2 является тот факт, что ее колебательные уровни энергии имеют кластерную (полиадную) структуру вследствие приближенного соотношения между гармоническими частотами

$$\omega_1 \approx 2\omega_2, \quad \omega_3 \approx 3\omega_2, \quad (1)$$

что приводит к сильнейшим резонансным взаимодействиям между колебательно-вращательными состояниями, принадлежащими одной полиаде. Поэтому

* Екатерина Владимировна Карловец (ke-msu12@ Rambler.ru); Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@lts.iao.ru).

эффективный колебательно-вращательный гамильтониан, учитывающий эти резонансные взаимодействия, имеет блочно-диагональную матрицу в базе комбинаций Ванга $|V_1 V_2 \ell_2 | V_3 J \epsilon \rangle$ собственных функций гармонических осцилляторов и жесткого симметричного волчка [4]. Здесь V_i ($i = 1, 2, 3$) – квантовые числа гармонических осцилляторов; ℓ_2 – квантовое число проекции колебательного момента на ось молекулы; J – квантовое число полного углового момента и ϵ определяется знаком комбинации Ванга. Резонансные колебательно-вращательные взаимодействия приводят к смешиванию базисных волновых функций, поэтому собственные волновые функции колебательно-вращательных состояний $PNJ\epsilon$ записываются в виде линейных комбинаций базисных волновых функций

$$\Psi_{PNJ\epsilon}^{eff} = \sum_{\substack{2V_1 + V_2 + 3V_3 = P \\ \ell_2}} J C_{PN\epsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3} |V_1 V_2 \ell_2 | V_3 J \epsilon \rangle. \quad (2)$$

Здесь $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ – номер полиады, а N используется для обозначения колебательного состояния внутри полиады. Интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу $P'N'J'\epsilon' \rightarrow PNJ\epsilon$, пропорциональна квадрату модуля матричного элемента оператора эффективного дипольного момента по собственным функциям эффективного гамильтониана [2, 3]:

$$W_{P'N'J'\epsilon' \leftarrow PNJ\epsilon} = (2J + 1) \times \left| \sum_{\ell_2} \sum_{\substack{2\Delta V_1 + \Delta V_2 + 3\Delta V_3 = \Delta P \\ \Delta \ell_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}} J C_{PN\epsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3} \times \right. \\ \left. \times J C_{P'N'\epsilon'}^{V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 \ell_2 + \Delta \ell_2 V_3 + \Delta V_3} M_{\Delta V}^{[\Delta \ell_2]} \right|^2$$

$$\times \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2) \left(1 + \delta_{\ell_2,0} + \delta_{\ell_2,0} - 2\delta_{\ell_2,0} \delta_{\ell_2,0}\right)} \times \\ \times \Phi_{\Delta J, \Delta \ell_2}(J, \ell_2) \left(1 + \sum_i k_i^{\Delta V} V_i + F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2)\right) \Bigg|^2, \quad (3)$$

где $\delta_{i,j}$ — символ Кронекера; $f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2)$ — функция от колебательных квантовых чисел; $\Phi_{\Delta J, \Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ — функция от вращательных квантовых чисел; $F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ — функция Германа—Уолиса. Определение этих функций и выражения для них могут быть найдены в работах [2–4]. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента $M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|}$, $k_i^{\Delta V}$ ($i = 1, 2, 3$; $\Delta V \rightarrow \Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3$) описывают одновременно интенсивности всех линий горячих и холодных полос заданной серии переходов, определяемой ΔP .

2. Параметры оператора эффективного дипольного момента

Оператор эффективного дипольного момента μ_Z^{eff} получается из оператора дипольного момента

$$\mu_Z = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_Z^\alpha \mu_\alpha \quad (\mu_\alpha - \text{проекция дипольного момента}$$

на оси молекулярно-фиксированной системы координат; λ_Z^α — направляющие косинусы) теми же самыми контактными преобразованиями

$$\mu_Z^{eff} = e^{iS_{CT}} \mu_Z e^{-iS_{CT}}, \quad (4)$$

что и эффективный гамильтониан H^{eff} из колебательно-вращательного гамильтониана H_{VR} :

$$H^{eff} = e^{iS_{CT}} H_{VR} e^{-iS_{CT}}. \quad (5)$$

В настоящей статье мы имеем дело с параметрами операторов типа μ_{11}^{eff} и μ_{21}^{eff} , которые отличны от нуля для симметричных изотопических модификаций. Здесь используется символическое обозначение μ_{mn}^{eff} , где m — суммарная степень колебательных операторов; n — суммарная степень вращательных операторов, включая направляющие косинусы. Выражения для параметров этих операторов в терминах молекулярных постоянных для симметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа были получены в работе [3], кроме параметра

$$M_{101} = \frac{1}{2} \left(\mu_{13} + 6 \frac{\omega_3}{\omega_1} \frac{K_{133} \mu_3}{2\omega_3 + \omega_1} \right), \quad (6)$$

где μ_i и μ_{ij} — первые и вторые производные компонент дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат по безразмерным нормальным координатам; K_{ijl} — постоянные ангармоничности. Определение молекулярных постоянных может быть найдено в работе [2]. Для упрощения

обозначений мы опускаем верхний индекс $|\Delta \ell_2|$ у параметра $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}^{|\Delta \ell_2|}$.

Для несимметричных изотопических модификаций вследствие понижения симметрии некоторые из полученных выражений для параметров оператора μ_{21}^{eff} могут модифицироваться. Отметим, что, несмотря на одинаковую симметрию, они могут быть отличными от соотношений, полученных в [5] для молекулы закиси азота, поскольку схемы резонансных взаимодействий у этих молекул различны. Символическое коммутаторное выражение для этого оператора можно представить в виде

$$\mu_{21}^{eff} = \mu_{21} + [iS_{30}, \mu_{11}], \quad (7)$$

где iS_{30} — генератор контактных преобразований первого порядка [2]. Проведенные расчеты показали, что выражения для параметров эффективного дипольного момента M_{010} , M_{001} , M_{110} , M_{1-10} и M_{101} одинаковы для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа и молекулы закиси азота. Соответствующие выражения для них могут быть найдены в работе [5]. Однако выражения для параметра M_{-101} различаются. Ниже мы даем соответствующее выражение для несимметричных модификаций молекулы углекислого газа

$$M_{-101} = \frac{1}{2} \mu_{13} - \frac{3K_{133} \omega_3 \mu_3}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3K_{113} \omega_1 \mu_1}{\omega_3 (2\omega_1 - \omega_3)}. \quad (8)$$

3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа были установлены на основе выражений для этих параметров, полученных с помощью метода контактных преобразований (см. разд. 2). В эти выражения подставлялись изотопические соотношения для молекулярных постоянных. Последние соотношения получены в рамках метода, изложенного в работах [6–8].

Суть этого метода состоит в координатных преобразованиях, позволяющих связать вращательные, трансляционные и нормальные координаты двух изотопозамещенных молекул. При этом используются условия, которые определяют ориентацию и положение в молекуле координатной системы, элементы матрицы форм колебаний, а также условие неизменности потенциальной функции молекулы при изотопозамещении. Изотопические соотношения для молекулярных постоянных молекулы CO_2 можно найти в [6, 8–11] (см. также Приложение I).

Полученные изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента, в случае симметричного и несимметричного замещения, представлены в Приложении II. Эти соотношения организованы таким образом, что параметр эффективного дипольного момента изотопозамещенной молекулы выражается через соответствующий параметр

эффективного дипольного момента и молекулярные параметры основной изотопической модификации.

4. Численный расчет параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO₂

Параметры основной изотопической модификации были рассчитаны на основе выражений, полученных методом контактных преобразований с использованием молекулярных констант из работы [12]. В табл. 1 приведены значения параметров эффективного дипольного момента для основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂.

Из табл. 1 следует, что рассчитанные значения параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации хорошо согласуются с ее экспериментальными значениями.

Расчеты параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO₂ были проведены двумя способами. В первом способе использовались параметры эффективного дипольного момента основной изотопической модификации, рассчитанные с помощью формул, полученных методом контактных преобразований (второй столбец в табл. 1). Во втором способе использовались экспериментальные значения параметров эффективного

Таблица 1

Рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента (в дебаях) основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂

Параметр	Расчет	Эксперимент [13]
M_{001}	0,32598	0,32174(32)*
M_{010}	-0,130108	-0,128016(70)
M_{101}	-0,042972	-0,042408(39)
M_{-101}	0,051439	0,050645(40)
M_{110}	0,0013644	0,0014127(11)
M_{1-10}	-0,009032	-0,008632(56)

* В скобках дана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры.

дипольного момента основной изотопической модификации (см. третий столбец).

В табл. 2 и 3 приведены рассчитанные и экспериментальные значения изотопических сдвигов ($\Delta\mu = \mu^{\text{изотоп}} - \mu^{\text{основной изотоп}}$) для параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа соответственно для симметричного и несимметричного замещений. Экспериментальные значения для этих параметров были получены в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий [13].

Таблица 2

Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа в случае симметричного изотопозамещения

Параметр ^{а)}	¹² C ¹⁸ O ₂			¹³ C ¹⁶ O ₂		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]
ΔM_{001}	-2,50E-03	-2,47E-03	—	-4,66E-03	-4,60E-03	-3,71(39)E-03 ^{б)}
ΔM_{010}	0,99E-03	0,98E-03	—	1,86E-03	1,83E-03	0,09(23)E-03
ΔM_{101}	-2,07E-04	-2,28E-04	11,18 (67)E-04	17,69E-04	17,61E-04	15,14(65)E-04
ΔM_{-101}	-0,29E-03	-0,26E-03	-7,66(44)E-03	-17,54E-04	-17,43E-04	-57,18(54)E-04
ΔM_{110}	-21,50E-05	-21,68E-05	—	8,71E-05	8,64E-05	8,40(29)E-05
ΔM_{1-10}	1,11E-04	0,96E-04	—	2,72E-04	2,62E-04	3,26(61)E-04 ^{б)}
	¹² C ¹⁷ O ₂			¹³ C ¹⁷ O ₂		
ΔM_{001}	-1,32E-03	-1,29E-03	—	-6,04E-03	-5,95E-03	—
ΔM_{010}	0,53E-03	0,52E-03	—	2,41E-03	2,37E-03	—
ΔM_{101}	-0,95E-04	-1,06E-04	—	17,10E-04	16,91E-04	—
ΔM_{-101}	-1,65E-04	-1,49E-04	—	-19,60E-04	-19,33E-04	—
ΔM_{110}	-11,07E-05	-11,16E-05	—	-1,94E-05	-2,11E-05	—
ΔM_{1-10}	0,59E-04	0,51E-04	—	3,35E-04	3,22E-04	—
	¹³ C ¹⁸ O ₂			¹⁴ C ¹⁶ O ₂		
ΔM_{001}	-7,27E-03	-7,17E-03	—	-8,82E-03	-8,70E-03	—
ΔM_{010}	2,89E-03	2,85E-03	—	3,52E-03	3,46E-03	—
ΔM_{101}	16,32E-04	16,03E-04	—	33,04E-04	32,88E-04	—
ΔM_{-101}	-21,21E-04	-20,80E-04	—	-32,70E-04	-32,48E-04	—
ΔM_{110}	-11,97E-05	-12,22E-05	—	16,02E-05	15,88E-05	—
ΔM_{1-10}	3,90E-04	3,69E-04	—	5,10E-04	4,99E-04	—

¹⁾ Использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ²⁾ Расчет проведен на основе экспериментальных значений для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ^{а)} Параметры даны в дебаях. ^{б)} В скобках указана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры (1 SD). ^{в)} Преобразованное значение.

Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа в случае несимметричного изотопозамещения

Параметры ^{а)}	¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O			¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент [13]
ΔM_{001}	-0,68E-03	-0,66E-03	-2,85(64)E-03 ^{б)}	-1,29E-03	-1,29E-03	1,86(77)E-03
ΔM_{010}	0,26E-03	0,26E-03	-1,20(19)E-03	0,49E-03	0,49E-03	-0,94(16)E-03
ΔM_{101}	-0,39E-04	-0,45E-04	—	-0,85E-04	-0,85E-04	1,71(48)E-04
ΔM_{-101}	-0,10E-03	-0,10E-03	0,23(16)E-03	-0,11E-03	-0,11E-03	-0,61(18)E-03
ΔM_{110}	-0,56E-04	-0,56E-04	-0,78(17)E-04	-10,93E-05	-10,93E-05	-3,68(65)E-05
ΔM_{1-10}	0,03E-03	0,03E-03	-4,87(33)E-03 ^{б)}	0,05E-03	0,05E-03	-5,36(28)E-03 ^{б)}
	¹⁷ C ¹² O ¹⁸ O			¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O		
ΔM_{001}	-1,89E-03	-1,89E-03	—	-5,37E-03	-5,29E-03	-0,65(78)E-03
ΔM_{010}	0,75E-03	0,75E-03	—	2,13E-03	2,09E-03	—
ΔM_{101}	-1,60E-04	-1,60E-04	—	1,75E-03	1,73E-03	0,46(36)E-03
ΔM_{-101}	-0,19E-03	-0,19E-03	—	-1,86E-03	-1,84E-03	—
ΔM_{110}	-1,64E-04	-1,64E-04	—	0,35E-04	0,32E-04	—
ΔM_{1-10}	0,07E-03	0,07E-03	—	0,30E-03	0,29E-03	—
	¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O			¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O		
ΔM_{001}	-6,03E-02	-0,59E-02	1,01(10)E-02	-6,67E-03	-6,58E-03	—
ΔM_{010}	2,38E-03	2,34E-03	—	2,65E-03	2,61E-03	—
ΔM_{101}	17,32E-04	17,13E-04	11,17(59)E-04	16,78E-04	16,54E-04	—
ΔM_{-101}	-1,93E-03	-1,90E-03	—	-2,04E-03	-2,00E-03	—
ΔM_{110}	-0,18E-04	-0,19E-04	—	-0,69E-04	-0,72E-04	—
ΔM_{1-10}	0,33E-03	0,32E-03	—	0,36E-03	0,35E-03	—

¹⁾ Использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ²⁾ Расчет проведен на основе экспериментальных значений для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂. ^{а)} Параметры даны в дебаях. ^{б)} В скобках указана неопределенность параметра в единицах последней значащей цифры (1 SD). ^{в)} Преобразованное значение.

В [1, 3] было показано, что эффективный гамильтониан, сформулированный для глобального моделирования центров линий в молекуле углекислого газа, неоднозначен и преобразование от одного набора параметров этого гамильтониана к другому эквивалентному набору параметров приводит к преобразованию параметров оператора эффективного дипольного момента. В частности, небольшое изменение параметра взаимодействия Ферми в эффективном гамильтониане приводит к существенному изменению параметра эффективного дипольного момента M_{1-10} . При сравнении (см. табл. 2 и 3) рассчитанных значений изотопических сдвигов с их экспериментальными значениями наборы параметров эффективного дипольного момента были подвергнуты преобразованиям, переводящим экспериментальные значения параметров взаимодействия Ферми в теоретические значения.

Как следует из табл. 2 и 3, хорошего согласия рассчитанных и экспериментальных значений изотопических сдвигов параметров эффективного дипольного момента не наблюдается. На наш взгляд, это связано с тем фактом, что значения изотопических сдвигов составляют единицы процентов от значений самих параметров, а точность измерений интенсивностей линий, на основе которых восстанавливаются параметры эффективного дипольного момента, тоже

составляет единицы процентов, так что значения изотопических сдвигов лежат в пределах неопределенности параметров эффективного дипольного момента. Отметим, что в табл. 1–3 приведена только статистическая неопределенность экспериментальных значений параметров эффективного дипольного момента, но не учтены систематические ошибки в определении интенсивностей линий.

Заключение

В настоящей статье представлены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа. Рассмотрены только полосы, которые являются «разрешенными» для симметричных изотопических модификаций этой молекулы. Показано, что величины изотопических сдвигов параметров эффективного дипольного момента, определяющих интенсивности «разрешенных» полос, составляют единицы процентов от значений самих параметров, так что они лежат в границах экспериментальной неопределенности этих параметров. С использованием молекулярных параметров для основной изотопической модификации молекулы CO₂ из работы [12] проведены численные расчеты изотопических сдвигов рассмотренных параметров эффективного дипольного

момента для ряда изотопических модификаций. Вследствие обсуждавшихся выше причин хорошего согласия рассчитанных и экспериментальных значений сдвигов не было достигнуто.

Таким образом, для расчета интенсивностей линий «разрешенных» полос изотопических модификаций молекулы углекислого газа с заданной точностью 5–10% можно использовать наборы параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации. Однако при этом необходимо учитывать неоднозначности, возникающие при построении эффективных гамильтонианов.

Авторы выражают благодарность А.Д. Быкову за обсуждения и полезные советы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-05-93105 НЦНИЛ_а, 10-05-91176 ГФЕН_а).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Изотопические соотношения для молекулярных констант [6–11]

Симметричное замещение ${}^M\text{X}^m\text{Y}_2 \rightarrow {}^{M'}\text{X}^{m'}\text{Y}_2$

Изотопические соотношения для гармонических частот (см^{-1}):

$$\omega'_1 = a_{11}\omega_1, \quad \omega'_2 = a_{22}\omega_2, \quad \omega'_3 = a_{33}\omega_3,$$

где

$$a_{ii} = A_{ii}^{1/2}, \quad \sin^2 \delta = 2m/(M+2m), \quad A_{11} = m/m',$$

$$A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = 1 - \frac{M'-M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m'-m}{m'} \cos^2 \delta,$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M'-M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m'-m}{m'} \cos^2 \delta.$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (дебай):

$$\mu'_2 = \left(\frac{\omega'_2}{\omega_2}\right)^{1/2} \mu_2 = a_{22}^{1/2} \mu_2, \quad \mu'_3 = \left(\frac{\omega'_3}{\omega_3}\right)^{1/2} \mu_3 = a_{33}^{1/2} \mu_3,$$

$$\mu'_{12} = \left(\frac{\omega'_1\omega'_2}{\omega_1\omega_2}\right)^{1/2} \mu_{12} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} \mu_{12},$$

$$\mu'_{13} = \left(\frac{\omega'_1\omega'_3}{\omega_1\omega_3}\right)^{1/2} \mu_{13} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} \mu_{13}.$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (см^{-1}):

$$K'_{133} = \left(\frac{\omega_1^{1/2}\omega_3}{\omega_1^{1/2}\omega_3}\right) K_{133} = a_{11}^{1/2} a_{33} K_{133},$$

$$K'_{122} = \left(\frac{\omega_1^{1/2}\omega_2}{\omega_1^{1/2}\omega_2}\right) K_{122} = a_{11}^{1/2} a_{22} K_{122}.$$

Несимметричное замещение ${}^M\text{X}^m\text{Y}_2 \rightarrow {}^{M'}\text{X}^{m'}\text{Y}^{m''}\text{Y}$

Изотопические соотношения для гармонических частот (см^{-1}):

$$\omega'_{1,3} = \left(\frac{A_{11}\omega_1^2 + A_{33}\omega_3^2}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11}\omega_1^2 - A_{33}\omega_3^2)^2 + 4A_{13}^2\omega_1^2\omega_3^2} \right)^{1/2},$$

$$\omega'_2 = A_{22}^{1/2} \omega_2,$$

где

$$A_{11} = 1 - \frac{m'-m}{2m'} - \frac{m''-m}{2m''},$$

$$A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = 1 - \frac{M'-M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m'-m}{m'} + \frac{m''-m}{m''} \right) \cos^2 \delta,$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M'-M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m'-m}{m'} + \frac{m''-m}{m''} \right) \cos^2 \delta,$$

$$A_{13} = -\frac{1}{2} \left(\frac{m'-m}{m'} + \frac{m''-m}{m''} \right) \cos \delta;$$

$$\sin^2 \delta = \frac{2m}{M+2m}.$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (дебай):

$$\mu'_1 = a_{31} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1}\right)^{1/2} \mu_3, \quad \mu'_2 = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2}\right)^{1/2} \mu_2, \quad \mu'_3 = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3}\right)^{1/2} \mu_3,$$

$$\mu'_{12} = \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2}\right)^{1/2} a_{11} a_{22} \mu_{12},$$

$$\mu'_{13} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3}\right)^{1/2} (a_{11} a_{33} + a_{13} a_{31}) \mu_{13},$$

где

$$a_{11} = \frac{\omega'_1}{\omega_1} \cos \theta, \quad a_{13} = \frac{\omega'_3}{\omega_1} \sin \theta, \quad a_{31} = -\frac{\omega'_1}{\omega_3} \sin \theta,$$

$$a_{33} = \frac{\omega'_3}{\omega_3} \cos \theta, \quad a_{22} = A_{22}^{1/2};$$

$$\theta = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{2\omega_1\omega_3 A_{13}}{A_{11}\omega_1^2 - A_{33}\omega_3^2} \right).$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (см^{-1}):

$$K'_{122} = K_{122} \frac{\omega_1^{1/2}\omega_2}{\omega_1^{1/2}\omega_2} a_{11} a_{22}^2 +$$

$$+ \frac{1}{\pi} \left(\frac{h}{c}\right)^{1/2} \xi_{32}^y \vartheta_{2y}^0 \left\{ \frac{\omega_1^{3/2}}{2\omega_2} (a_{22} a_{31}^{-1} + a_{31} a_{22}^{-1}) - \frac{\omega_2}{\omega_1^{1/2}} a_{31} a_{22}^{-1} \right\},$$

$$K'_{133} = K_{133} \frac{\omega_1^{1/2}\omega_3}{\omega_1^{1/2}\omega_3} a_{11} a_{33}^2 + K_{111} \frac{\omega_1^{3/2}}{\omega_1^{1/2}\omega_3} a_{11} a_{13}^2,$$

$$K'_{113} = K_{133} \frac{\omega_1^{1/2}\omega_3}{\omega_1^{1/2}\omega_3} a_{11} a_{33} a_{31} + K_{111} \frac{\omega_1^{3/2}}{\omega_1^{1/2}\omega_3} a_{11}^2 a_{13},$$

где

$$\xi_{32} = \xi_{32b}^x = -\xi_{32a}^y = 1;$$

$$g_{2y}^0 = \mathbf{I}_{yy}^{-1} \sum_{N\beta\gamma} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} m_N^{1/2} \varepsilon_{\beta\gamma y} I_{N\beta 2} r_{N\gamma}^0 a_{22}^{-1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы CO₂

Симметричное замещение

$$M'_{010} = a_{22}^{1/2} M_{010}, \quad M'_{001} = a_{33}^{1/2} M_{001},$$

$$M'_{101} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} M_{101} +$$

$$+ \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{33}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{33}\omega_3 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2}}{(2\omega_3 + \omega_1)} \right),$$

$$M'_{-101} = a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2} M_{-101} +$$

$$+ \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{11}^{1/2} a_{33}^{1/2}}{(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{a_{33}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{33}\omega_3 - a_{11}\omega_1)} \right),$$

$$M'_{110} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} M_{110} +$$

$$+ \frac{3K_{122}\mu_2\omega_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{5/2}}{a_{11}^{1/2}(2a_{22}\omega_2 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2}}{(2\omega_2 + \omega_1)} \right),$$

$$M'_{1-10} = a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} M_{1-10} + \frac{3}{2} \frac{K_{122}\mu_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{3/2}}{a_{11}^{1/2}} - a_{11}^{1/2} a_{22}^{1/2} \right).$$

Несимметричное замещение

$$M'_{010} = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} M_{010}, \quad M'_{001} = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} M_{001},$$

$$M'_{101} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} (a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})M_{101} +$$

$$+ 3\mu_3 \left(\frac{a_{33}\omega'_3 K'_{133}}{\omega'_1(2\omega'_3 + \omega'_1)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{(a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})K_{133}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} + \frac{a_{31}\omega'_1 K'_{113}}{\omega'_3(2\omega'_1 + \omega'_3)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1} \right)^{1/2} \right),$$

$$M'_{-101} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} (a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})M_{-101} +$$

$$+ 3\mu_3 \left(\frac{(a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})K_{133}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega'_1\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{a_{33}\omega'_3 K'_{133}}{\omega'_1(2\omega'_3 - \omega'_1)} \times \right.$$

$$\left. \times \left(\frac{\omega_3}{\omega'_3} \right)^{1/2} - \frac{a_{31}\omega'_1 K'_{113}}{\omega'_3(2\omega'_1 - \omega'_3)} \left(\frac{\omega_3}{\omega'_1} \right)^{1/2} \right),$$

E.V. Karlovets, V.I. Perevalov. Calculation of the carbon dioxide effective dipole moment parameters of the qJ and q²J types for rare isotopologues.

Isotopic relations for carbon dioxide effective dipole moment parameters of the qJ and q²J types are obtained. Using these isotopic relations and basing on the effective dipole moment parameters of the principal isotopologue, the respective parameters of rare isotopologues have been numerically evaluated. The comparison of the calculated values of the parameters for some of the isotopologues with those obtained from experiment is done.

$$M'_{110} = a_{11}a_{22} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} M_{110} +$$

$$+ 3\mu_2\omega_2 \left(\frac{a_{22}^2 K'_{122}}{\omega'_1(2\omega'_2 + \omega'_1)} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} - \frac{a_{11}a_{22} K_{122}}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} \right),$$

$$M'_{1-10} = a_{11}a_{22} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} M_{1-10} +$$

$$+ \frac{3}{2} \mu_2 \left(\frac{a_{22} K'_{122}}{\omega'_1} \left(\frac{\omega_2}{\omega'_2} \right)^{1/2} - \frac{a_{11}a_{22} K_{122}}{\omega_1} \left(\frac{\omega_1\omega_2}{\omega'_1\omega'_2} \right)^{1/2} \right).$$

1. *Teffo J.-L., Sulakshina O.N., Perevalov V.I.* Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 156, N 1. P. 48–64.
2. *Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L.* Effective dipole moment and band intensities problem for carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1995. V. 171, N 2. P. 435–452.
3. *Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I.* Application of the effective operator approach to the calculation of ¹²C¹⁶O₂ line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187, N 1. P. 28–41.
4. *Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.G.* Global fitting of ¹²C¹⁶O₂ vibrational-rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1998. V. 60, N 5. P. 785–801.
5. *Lobodenko E.I., Perevalov V.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L.* Dipole-moment derivatives of nitrous oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 205, N 2. P. 239–247.
6. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 160 с.
7. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. 296 с.
8. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопический эффект. Некоторые замечания относительно метода решения задачи // *Оптика и спектроскопия.* 1979. Т. 46, вып. 2. С. 673–682.
9. *Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Изотопические соотношения для производных дипольного момента многоатомных молекул // *Изв. вузов. Физ.* 1980. № 10. С. 80–84.
10. *Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е.* Изотопический эффект в линейных X₂Y молекулах // *Изв. вузов. Физ.* 1997. № 4. С. 54–58.
11. *Лободенко Е.И.* Оператор дипольного момента линейных молекул типа XY₂ симметрии D_{∞h} с учетом изотопического эффекта // *Вестн. Тюмен. гос. ун-та.* 2007. № 5. С. 127–134.
12. *Wattson R.B., Rothman L.S.* Direct Numeral Diagonalization: Wave of the Future // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1992. V. 48, N 5–6. P. 763–780.
13. *Tashkun S.A., Perevalov V.I.* CDSD-4000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2011. (submitted.)

CALCULATED qJ AND q^2J -TYPES EFFECTIVE DIPOLE MOMENT PARAMETERS OF THE CARBON DIOXIDE ISOTOPOLOGUES

E. V. Karlovets, V. I. Perevalov

V.E.Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Science, Laboratory of Theoretical Spectroscopy, 1, Academician Zuev square, 634021, Tomsk, Russia

The equations relating the qJ and q^2J -types parameters of the matrix elements of the effective dipole moment operator with the dipole moment derivatives and the force field constants have been derived by means of contact transformations in the case of carbon dioxide. Note that in the present work we deal only with the effective dipole moment parameters describing the line intensities of the bands which are active for both symmetric and asymmetric carbon dioxide isotopologues.

The effective dipole-moment parameters $M_{\Delta V}$ with $\Delta V = (010, 001)$ are determined by the $\tilde{\mu}_{11}$ term of the effective dipole-moment operator (see Ref. [1]). The respective parameters are proportional to the first dipole-moment derivatives $\mu_i (i = 2, 3)$:

$$M_{010} = \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_2, \quad (1)$$

$$M_{001} = \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_3. \quad (2)$$

The effective dipole-moment parameters $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$ with $\sum_i |\Delta V_i| = 2$ are determined by the $\tilde{\mu}_{21}$ term of the effective dipole-moment operator. The commutator equation for this operator is given by

$$\tilde{\mu}_{21} = \mu_{21} + [iS_{30}, \mu_{11}], \quad (3)$$

where iS_{30} is the first-order generator of contact transformations [2].

The expressions for the parameters M_{110}, M_{1-10} of this operator in terms of molecular constants for symmetric and asymmetric isotopologues were obtained in Refs. [1, 3]. The expression for parameter M_{101} is given in Ref.[3] only for asymmetric isotopologue. Below we present the respective expression for symmetric isotopologue and give the expression for M_{-101} parameter in the case of asymmetric isotopologue:

$$M_{101} = \frac{1}{2} \left(\mu_{13} + 6 \frac{\omega_3}{\omega_1} \frac{K_{133} \mu_3}{2\omega_3 + \omega_1} \right) \quad (4)$$

$$M_{-101} = \frac{1}{2}\mu_{13} + \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3K_{113}\mu_1\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} \quad (5)$$

The isotopic relations for the qJ and q^2J -types effective dipole moment parameters have been established using the expressions obtained for them in terms of molecular constants by means of the contact transformations and the isotopic relations for the molecular constants. To find the isotopic relations for the molecular constants we used the method proposed in Refs. [4-7]. The used in this paper isotopic relations for the dipole moment derivatives and the force field constants are presented in Appendix I. In Appendix II we present the isotopic relations for the effective dipole moment parameters established in this paper for both symmetric and asymmetric isotopologues. These relations are organized in such a way that an effective dipole moment parameter of any carbon dioxide isotopologue is expressed in terms of the effective dipole moment parameter and molecular constants of the principal isotopologue.

The numerical values of the considering effective dipole moment parameters for twelve isotopologues ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) have been evaluated using the force field constants and dipole-moment derivatives of Wattson and Rothman [8].

The calculations of the effective dipole moment parameters were performed in two ways. In the first way, we used the effective dipole moment parameters of principal isotopologue obtained by means of contact transformations (see the second column in Table 1). In the second way, we used the experimental values of the effective dipole moment parameters of principal isotopologue (see the third column in Table 1).

Table 1. The calculated and experimental values of the effective dipole moment parameters of principal isotopologue $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Parameter (in Debye)	Calculation	Experiment [9]
M_{001}	0.32598	0.321232
M_{010}	-0.13011	-0.127883
M_{101}	-0.042972	-0.042408
M_{-101}	0.05144	0.0506284
M_{110}	0.0013644	0.00141327
M_{1-10}	-0.009032	-0.00862471

In Tables 2 and 3 are presented the calculated and experimental values of the isotopic shifts ($\Delta\mu = \mu^{isotope} - \mu^{principal.isotope}$) of the effective dipole moment parameters for both symmetric and asymmetric carbon dioxide isotopologues.

The experimental values for the effective dipole moment parameters were obtained by fitting to the observed line intensities [9].

Table 2. The isotopic shifts of the effective dipole moment parameters for symmetric carbon dioxide isotopologues.

Parameters	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$			$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$		
	Calculation ¹⁾	Calculation ²⁾	Experiment	Calculation ¹⁾	Calculation ²⁾	Experiment
ΔM_{001}	2.49E-03	2.46E-03	-	4.60E-03	4.5E-03	3.2E-03
ΔM_{010}	0.99E-03	0.98E-03	-	1.85E-03	1.82E-03	0.3E-03
ΔM_{101}	0.20E-03	0.23E-03	1.1E-03	1.77E-03	1.76E-03	1.5E-03
ΔM_{-101}	0.29E-03	0.26E-03	7.6E-03	1.75E-03	1.74E-03	5.7E-03
ΔM_{110}	2.15E-04	2.17E-04	-	8.7E-05	8.6E-05	8.3E-05
ΔM_{1-10}	1.1E-04	0.96E-04	-	2.7E-04	2.6E-04	3.1E-04
	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$			$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$		
ΔM_{001}	1.31E-03	1.29E-03	-	6.03E-03	5.9E-03	-
ΔM_{010}	5.28E-04	5.13E-04	-	2.4E-03	2.36E-03	-
ΔM_{101}	0.95E-04	1.05E-04	-	1.7E-03	1.69E-03	-
ΔM_{-101}	1.64E-04	1.5E-04	-	1.95E-03	1.93E-03	-
ΔM_{110}	11.07E-05	11.16E-05	-	1.94E-05	2.1E-05	-
ΔM_{1-10}	5.88E-05	5.07E-05	-	3.3E-04	3.21E-04	-
	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$			$^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2$		
ΔM_{001}	7.2E-03	7.16E-03	-	8.81E-03	8.7E-03	-
ΔM_{010}	2.89E-03	2.85E-03	-	3.5E-03	3.46E-03	-
ΔM_{101}	1.63E-03	1.6E-03	-	3.3E-03	3.28E-03	-
ΔM_{-101}	2.12E-03	2.07E-03	-	3.27E-03	3.25E-03	-
ΔM_{110}	1.19E-04	1.22E-04	-	1.6E-04	1.58E-04	-
ΔM_{1-10}	3.9E-04	3.7E-04	-	5.09E-04	4.98E-04	-

Table 3. The isotopic shifts of the effective dipole moment parameters for asymmetric carbon dioxide isotopologues.

Parameters	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$			$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		
	Calculation ¹⁾	Calculation ²⁾	Experiment	Calculation ¹⁾	Calculation ²⁾	Experiment
ΔM_{001}	0.67E-03	0.66E-03	1.7E-03	1.3E-03	1.28E-03	2.3E-03
ΔM_{010}	0.26E-03	0.25E-03	1.5E-03	0.49E-03	0.48E-03	1.2E-03
ΔM_{101}	0.42E-04	0.48E-04	-	0.8E-04	0.9E-04	1.4E-04
ΔM_{-101}	0.9E-04	0.8E-04	2.4E-04	0.15E-03	0.14E-03	0.4E-03
ΔM_{110}	5.5E-05	5.6E-05	6.1E-05	1.06E-04	1.07E-04	0.3E-04
ΔM_{1-10}	0.3E-04	0.27E-04	4.8E-03	0.6E-04	0.5E-04	5.3E-03
	$^{17}\text{C}^{12}\text{O}^{18}\text{O}$			$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$		
ΔM_{001}	1.9E-03	1.89E-03	-	5.4E-03	5.3E-03	0.6E-03
ΔM_{010}	0.76E-03	0.75E-03	-	2.1E-03	2.09E-03	-
ΔM_{101}	1.5E-04	1.6E-04	-	1.7E-03	1.73E-03	0.5E-03
ΔM_{-101}	2.2E-04	2.1E-04	-	1.9E-03	1.8E-03	-
ΔM_{110}	1.62E-04	1.64E-04	-	3.2E-05	3.1E-05	-
ΔM_{1-10}	0.86E-04	0.75E-04	-	3.0E-04	2.9E-04	-
	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$			$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		
ΔM_{001}	0.6E-02	0.59E-02	1.1E-02	6.7E-03	6.6E-03	-
ΔM_{010}	2.4E-03	2.3E-03	-	2.7E-03	2.6E-03	-
ΔM_{101}	1.72E-03	1.7E-03	1.1E-03	1.68E-03	1.65E-03	-
ΔM_{-101}	1.95E-03	1.92E-03	-	2.04E-03	2.01E-03	-
ΔM_{110}	1.96E-05	2.1E-05	-	0.71E-04	0.73E-04	-
ΔM_{1-10}	3.3E-04	3.15E-04	-	3.6E-04	3.4E-04	-

Note

¹⁾ In the calculation we used the calculated values of the effective dipole moment parameters of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (see the second column in Table 1).

²⁾ In the calculation we used the experimental values of the effective dipole moment parameters of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

(see the third column in Table 1).

The calculated values show that the isotopic substitution does not change considerably the effective dipole moment parameters describing the line intensities of the bands which are active for both symmetric and asymmetric isotopologues. Thus, to calculate the line intensities of the bands which are active for both symmetric and asymmetric isotopologues with accuracy 5-10% the set of the effective dipole moment parameters of the principal isotopologues could be used. But, one has to take into account the ambiguity of effective Hamiltonians. The unitary transformations from one effective Hamiltonian to another could lead to the considerable changing of the effective dipole moment parameters.

As one can see from Tables 2 and 3, there is no good agreement between the calculated and experimental values of the isotopic shifts. It is explained by relatively low accuracy of the line intensity measurements which is not sufficient to detect the small variations of the effective dipole moment parameters under isotopic substitution.

References

1. Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I. Application of the Effective Operator Approach to the Calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ Line Intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 187(1998) 28-41.
2. Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., and Teffo J.-L. Effective Dipole Moment and Band Intensities Problem for Carbon Dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 171 (1995) 435-452.
3. Lobodenko E.I., Perevalov V.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L. Dipole-Moment Derivatives of Nitrous Oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 205 (2001) 239-247.
4. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. The substitution in polyatomic molecules. Novosibirsk: Nauka, 1985. P.160.
5. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. Isotope effect. Some comments on the method // *Optics and Spectroscopy.* 46 (1979) 673-682.
6. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. The isotopic relations for dipole moment derivatives of polyatomic molecules // *Proceedings of the universities. Physics.* 10 (1980) 80-84.
7. Bykov A.D., Makushkin U.S., Ulenikov O.N. Isotope effect in liner molecules X_2Y // *Proceedings of the universities. Physics.* 4 (1997) 54-58.
8. Wattson R.B., Rothman L.S. Direct numerical diagonalization: Wave of the future. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 48 (1992) 763-780.
9. Perevalov V.I., Tashkun S.A. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications// *Proc.the 10th HITRAN database conference.* June 2008, Cambridge, MA, USA. URL: <ftp://ftp.iao.ru/pub/CDS-2008/>

INFLUENCE OF THE ISOTOPIC SUBSTITUTION ON THE EFFECTIVE DIPOLE MOMENT PARAMETERS OF CARBON DIOXIDE MOLECULE

V.I. Perevalov, E.V. Karlovets

V.E.Zuev Institute of Atmospheric Optics, SB, Russian Academy of Science, Laboratory of Theoretical Spectroscopy, 1, Academician Zuev square, 634021, Tomsk, Russia

The equations relating the q^0J , qJ , q^2J and q^3J -types parameters of the matrix elements of the effective dipole moment operator with the dipole moment derivatives and the force field constants have been derived by means of contact transformations in the case of carbon dioxide, including the asymmetric isotopologues of this molecule. The respective equations for the rare isotopologues in terms of molecular constants of the principal one have also been derived using the isotopic relations for the molecular constants. The numerical values of the considering effective dipole moment parameters for all stable isotopologues have been evaluated using the force field constants and dipole-moment derivatives of Wattson and Rothman [1]. The calculated values show that the isotopic substitution does not change considerably the effective dipole moment parameters describing the line intensities of the bands which are active for both symmetric and asymmetric isotopologues. But it was found that isotopic substitution of the oxygen atom leads to the strong changes of the effective dipole moment parameters describing the line intensities of the bands which are active only for asymmetric isotopologues. The comparison of the calculated values of the effective dipole moment parameters to those obtained in the literature [2-5] by fitting to the observed line intensities shows that they are in very good agreement.

References

- [1] R.B. Wattson, L.S. Rothman, JQSRT. **48**, 763 (1992)
- [2] E.V. Karlovets, A. Campargue, D. Mondelain, S. Béguier, S.Kassi, S.A.Tashkun, V.I. Perevalov, JQSRT. **130**, 113 (2013)
- [3] E.V. Karlovets, A. Campargue, D. Mondelain, S. Kassi, S.A. Tashkun, V.I. Perevalov, JQSRT. **136**, 89 (2014)
- [4] Yu.G. Borkov, D.Jacquemart, O.M. Lyulin, S.A. Tashkun, V.I. Perevalov. JQSRT. **137**, 57 (2014).
- [5] J.-L. Teffo, L. Daumont, C. Claveau, A. Valentin, S.A. Tashkun, V.I. Perevalov. J Mol. Spectrosc. **213**, 145 (2002).

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева Сибирское отделение Российской академия наук и Университет им. Жозефа Фурье, Гренобль, Франция

На правах рукописи

Карловец Екатерина Владимировна

**«АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
РАЗЛИЧНЫХ ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ МОЛЕКУЛЫ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА»**

Специальность 01.04.05 – оптика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук,
В.И. Перевалов
доктор физико-математических наук,
А. Кампарг

Гренобль - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
-----------------------	---

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о линейной молекуле CO ₂	12
1.2. Колебательно-вращательный гамильтониан.....	14
1.3. Контактные преобразования колебательно-вращательного гамильтониана	19
1.4. Эффективный гамильтониан для молекулы углекислого газа.....	21
1.5. Коэффициент поглощения и интенсивность спектральной линии	
1.5.1. Определение и общие формулы	23
1.5.2. Оператор эффективного дипольного момента.....	24
1.6. Глобальное моделирование колебательно-вращательных спектров	
1.6.1. Глобальный эффективный гамильтониан и оператор эффективного дипольного момента для молекулы CO ₂	27
1.6.2. Обратная спектроскопическая задача по восстановлению параметров эффективных операторов	31
1.7. Теория изотопозамещения для линейных молекул	
1.7.1. Изотопический состав молекулы CO ₂	33
1.7.2. Изотопические соотношения для молекулярных постоянных.....	35

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Основы абсорбционной спектроскопии	38
2.2. Схема CRDS-спектрометра.....	39
2.3. Описание эксперимента и метод обработки данных.....	41

ГЛАВА 3. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, ОБОГАЩЕННОГО ¹⁸O, В ОБЛАСТИ 5851-6990 CM⁻¹

3.1. Колебательно-вращательная идентификация спектра	48
3.2. Определение спектроскопических констант	54
3.3. Колебательно-вращательные возмущения	57
3.4. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными, представленными в литературе	62
3.5. Глобальное моделирование центров спектральных линий	73
3.6. Глобальное моделирование интенсивностей спектральных линий.....	90
3.7. Выводы	99

ГЛАВА 4. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ 7909-8370 CM⁻¹

4.1. Введение.....	102
--------------------	-----

4.2. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными, представленными в литературе	107
4.3. Моделирование интенсивностей линий $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в области 7909-8370 cm^{-1}	112
4.4. Выводы	121

ГЛАВА 5. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ CO_2

5.1. Введение.....	122
5.2. Связь параметров оператора эффективного дипольного момента молекулы CO_2 с молекулярными постоянными.....	123
5.3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента	125
5.4. Численный расчет параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы CO_2	127
5.5. Выводы	135

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 136

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 139

ПРИЛОЖЕНИЕ 1..... 150

ПРИЛОЖЕНИЕ 2..... 182

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Исследование спектров поглощения молекулы углекислого газа, CO_2 , в инфракрасной области (ИК) спектра с помощью современных высокочувствительных методов спектроскопии высокого разрешения дает ценную информацию о параметрах спектральных линий, например, таких как центры и интенсивности линий, знание которых требуется для многочисленных приложений молекулярной спектроскопии высокого разрешения, например, в таких областях как атмосферная физика, астрофизика, и, в частности, для исследования газового и изотопного состава атмосфер Венеры и Марса.

Углекислый газ в атмосфере Земли, по состоянию на 2013 год, колебался в пределах от 393 ppm (0,0393%) до 397 ppm (0,0397%) [1]. Он играет важную роль в химических и физических процессах в атмосфере Земли, являясь основным парниковым газом. По данным Национального управления по воздухоплаванию и исследованию космического пространства NASA (National Aeronautics and Space Administration) содержание углекислого газа на Венере составляет 96.5%, тогда как на Марсе 95,32%. Атмосфера Венеры исследуется в настоящее время с помощью космического аппарата Европейского Космического Агентства (ЕКА) «Венера-экспресс». Планируется также запуск космического аппарата «Марс-экспресс».

Для проведения успешного мониторинга содержания молекулы CO_2 в атмосфере необходимо иметь ее качественные теоретические предсказания спектров поглощения. В настоящее время такая задача может быть решена с помощью теоретических моделей, глобально описывающих ИК-спектры поглощения молекулы CO_2 и ее изотопических модификаций [2]. В Институте оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН создан банк параметров спектральных линий молекулы углекислого газа CDSD (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank)[3], который базируется на теоретических моделях эффективных гамильтонианов и операторов эффективного дипольного момента, которые глобально описывают положения и интенсивности колебательно-

вращательных линий молекулы CO_2 в основном электронном состоянии. Точность и полнота рассчитанных данных спектроскопического банка CDSB зависит как от качества теоретических моделей, так и от объема экспериментальной информации, которая используется для определения параметров этих моделей. К моменту начала наших исследований информация о параметрах спектральных линий ряда изотопических модификаций молекулы углекислого газа отсутствовала в литературе для большинства диапазонов длин волн. В связи с этим была поставлена задача расширения набора экспериментальных данных и получения изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента с целью улучшения моделирования как центров, так и интенсивностей спектральных линий редких изотопических модификаций молекулы CO_2 . Это в свою очередь дает возможность как расширения информации, содержащейся в спектроскопических банках данных по этой молекуле, так и улучшения точности параметров, содержащихся в них.

Целью работы является получение наиболее точных параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента для различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, которые будут использованы для генерации новой версии базы данных CDSB.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведен анализ спектра поглощения высокого разрешения углекислого газа, обогащенного ^{18}O , который зарегистрирован с помощью высокочувствительного спектрометра CRDS в области 5851-6990 cm^{-1} . Анализ включает в себя идентификацию спектра, определение параметров спектральных линий, определение спектроскопических констант.
2. Проведен анализ спектра поглощения высокого разрешения углекислого газа с естественным содержанием изотопов, зарегистрированного с помощью высокочувствительного CRDS спектрометра, в области 7909-8370 cm^{-1} .

3. Выполнено глобальное моделирование центров и интенсивностей экспериментальных линий для различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа.
4. Получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа типов g^0J , gJ , g^2J и g^3J .

Методы исследования:

Решение поставленных задач осуществлялось с использованием метода эффективных операторов, метода контактных преобразований в представлении вторичного квантования и метода по получению изотопических соотношений, описанного в работах [4,5].

Основные положения, выносимые на защиту

1. Наборы параметров эффективных гамильтонианов для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ молекулы углекислого газа, улучшенные с использованием новой полученной в настоящей работе экспериментальной информации, воспроизводят все имеющиеся экспериментальные центры спектральных линий с точностью на уровне 10^{-3} см^{-1} .
2. Наборы параметров эффективных дипольных моментов для серий $\Delta P = 8, 9, 10$ и 11 изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, полученные в настоящей работе, воспроизводят все имеющиеся экспериментальные интенсивности спектральных линий с точностью на уровне их экспериментальной неопределенности.
3. Параметры эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в случае несимметричных изотопических модификаций, слабо зависят от изотопических замещений атомов кислорода и углерода. В случае же полос, активных только для несимметричных модификаций, наблюдается

сильная зависимость параметров эффективного дипольного момента от изотопических замещений атома кислорода.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается согласованностью численных расчетов с экспериментальными данными, сравнением с данными, полученными другими авторами.

Новизна результатов

1. В результате анализа спектра поглощения углекислого газа в области 5851-6990 см^{-1} было идентифицировано 140 новых колебательно-вращательных полос для 9 изотопических модификаций молекулы углекислого газа.
2. Получены новые улучшенные наборы параметров эффективного гамильтониана для 7 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.
3. В результате анализа спектра поглощения углекислого газа в области 7909-8370 см^{-1} были идентифицированы 34 новые колебательно-вращательные полосы для 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.
4. Впервые проведены измерения интенсивностей линий для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5851-6990 см^{-1} и получены соответствующие наборы параметров эффективного дипольного момента серий $\Delta P = 8$ и 9.
5. Впервые измерены интенсивности линий в области 7909-8370 см^{-1} для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и получены соответствующие наборы параметров эффективного дипольного момента серии $\Delta P = 11$.
6. Впервые получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов $q^0 J, qJ, q^2 J$ и $q^3 J$ молекулы CO_2 .
7. Получены изотопические соотношения для третьих производных

дипольного момента и постоянных аугармоничности K_{ijkl} несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

Практическая значимость:

1. Экспериментальные данные по $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ изотопической модификации, полученные в области $5851\text{-}6990\text{ см}^{-1}$, включены в последнюю версию международного банка данных HITRAN [6];
2. Основные результаты по глобальному моделированию спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа будут использованы для создания новой версии банка данных CDSD.

Личный вклад автора заключается в выводе формул для параметров эффективного дипольного момента, проведении расчетов и анализе колебательно-вращательных спектров молекулы углекислого газа.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 5 статей в научной печати [7-11] и сделано 8 докладов на российских и международных конференциях [12-19]. Результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на VIII Международной школе молодых ученых и специалистов «Физика окружающей среды» (Томск, 2010), XVII Симпозиуме «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Томск, 2011), VIII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011), XIX Симпозиуме «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (Барнаул, 2013), 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Budapest, 2013), 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Bologna, 2014).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 142 библиографические ссылки, и двух

приложений. Общий объем диссертации составляет 149 страниц с двумя приложениями на 50 страницах. Работа содержит 37 рисунков и 44 таблицы.

Работа была поддержана грантом Посольства Франции в России и грантом Института оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН для молодых ученых, а также выполнялась в рамках грантов РФФИ (№12-05-93106-НЦНИЛ_a, №14-05-91150-ГФЕН_a).

Краткое содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, приведены основные защищаемые положения, отмечена новизна работы, научная и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава диссертации является обзорной и посвящена описанию используемых в настоящей работе теоретических методов для глобального моделирования колебательно-вращательных спектров молекулы углекислого газа и получению изотопических соотношений для молекулярных постоянных. В первых двух параграфах дано краткое описание молекулы углекислого газа и приведен колебательно-вращательный гамильтониан линейной молекулы. В третьем параграфе представлена схема метода контактных преобразований, которая используется для построения эффективных гамильтонианов. Описание эффективного гамильтониана дано в четвертом параграфе. В пятом параграфе приведены общие формулы для коэффициента поглощения и интенсивности спектральной линии, а также оператора эффективного дипольного момента. В шестом параграфе дается описание глобального подхода для расчета положений и интенсивностей линий трехатомных линейных молекул, и обсуждаются особенности решения обратной спектроскопической задачи по восстановлению параметров эффективных операторов. В седьмом параграфе описаны основные принципы и схема координатных преобразований, используемые при получении изотопических соотношений для молекулярных постоянных.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части настоящей

работы. В ней приводятся основные принципы работы CRDS спектрометра, условия экспериментов и метод обработки данных.

Третья глава диссертации посвящена исследованию спектра поглощения углекислого газа, обогащенного ^{18}O . Проведена полная идентификация спектра поглощения в области $5851\text{-}6990\text{ см}^{-1}$. Получены точные спектроскопические константы для 9 изотопических модификаций молекулы углекислого газа и идентифицированы резонансные взаимодействия. Восстановлены параметры эффективного гамильтониана для 7 изотопических модификаций молекулы углекислого газа на основе экспериментальных значений центров линий, полученных в настоящей работе и собранных из литературы, путем решения обратной спектроскопической задачи для каждой изотопической модификации молекулы в отдельности. Получены параметры эффективного дипольного момента серий $\Delta P = 8, 9$ и 10 для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию спектра поглощения высокого разрешения углекислого газа с естественным содержанием изотопов в области $7909\text{-}8370\text{ см}^{-1}$. Проведена полная идентификация спектра поглощения в указанной области и получены спектроскопические константы. Глобальное моделирование интенсивностей линий серии $\Delta P = 11$ выполнено для 6 изотопических модификаций этой молекулы.

Пятая глава диссертации посвящена изложению результатов расчета параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы CO_2 . Рассмотрены полосы активные как в случае симметричных, так и в случае несимметричных изотопических модификаций, а также активные только для несимметричных модификаций молекулы углекислого газа. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа установлены на основе выражений для этих параметров, полученных с помощью метода контактных

преобразований. Теоретически рассчитанные параметры эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа сравнили с соответствующими параметрами, полученными в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий в Главе 3.

В **заключении** кратко сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

В **приложении 1** приведены спектроскопические константы для 268 колебательно-вращательных полос 11 изотопических модификаций молекулы углекислого газа, а также таблицы наблюдаемых данных, которые были использованы в глобальной подгонке интенсивностей линий.

В **приложении 2** приведены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов gJ , g^2J для полос активных для симметричных и несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, общие выражения для параметров эффективного дипольного момента типа g^3J , полученные в рамках метода контактных преобразований, а также изотопические соотношения для молекулярных постоянных симметричных и несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о линейной молекуле CO₂

Молекула углекислого газа CO₂ – это линейная трехатомная молекула, состоящая из одного атома углерода и двух симметрично расположенных атомов кислорода. Наиболее распространенной в природе является изотопическая модификация углекислого газа ¹²C¹⁶O₂, которая составляет 98.42% от общего природного содержания углекислого газа в атмосфере.

На рисунке 1.1.1. изображена равновесная конфигурация молекулы CO₂. Равновесная длина связи С-О составляет величину 1.16 Å.

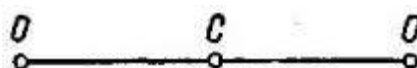


Рис.1.1.1. Равновесная конфигурация молекулы CO₂

Молекула углекислого газа имеет три нормальных колебания (Рис.1.1.2) с частотами: $\omega_1 = 1345.3 \text{ см}^{-1}$ - симметричное валентное колебание; $\omega_2 = 667.3 \text{ см}^{-1}$ – деформационное колебание; $\omega_3 = 2349.3 \text{ см}^{-1}$ – антисимметричное валентное колебание.

Колебания молекулы описываются тремя квантовыми числами ($\nu_1 \nu_2 \nu_3$), которые определяют число квантов в каждой колебательной моде. Дополнительное квантовое число l обусловлено двукратным вырождением деформационного колебания и принимает значения $l = \nu_2, \nu_2 - 2, \dots, 1 (0)$. Оно определяет значение момента количества движения $M = \hbar l$, связанного с колебаниями и направленного вдоль оси молекулы.

Симметричное валентное колебание ω_1 (Рис. 1.1.2 а) представляет собой одновременное растяжение или сокращение длин связей С-О, но из-за отсутствия изменений дипольного момента $\left(\frac{\partial P}{\partial q_i}\right)_{q_i} = 0$ оно неактивно в инфракрасном (ИК) спектре, а наблюдается в спектре комбинационного рассеяния. В данном случае молекула CO₂ при колебаниях остается линейной, сохраняя симметрию $D_{\infty h}$ (ось симметрии C_{∞} с добавлением σ_v , поворотов C_2 и

отражения σ_h).

Деформационное колебание ω_2 (Рис. 1.1.2 б) представляет собой определенную комбинацию двух колебаний, происходящих во взаимоперпендикулярных плоскостях, при этом изменяются углы между связями, что приводит к появлению дипольного момента. Это колебание является активным в инфракрасном спектре.

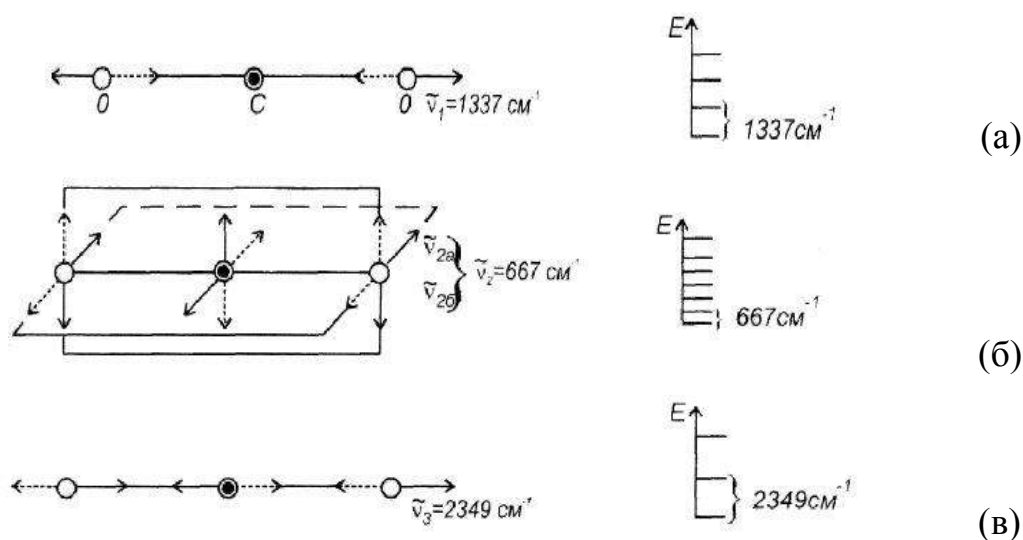


Рис.1.1.2. Типы колебаний молекулы CO_2

При антисимметричном валентном колебании ω_3 (Рис. 1.1.2 в) две связи углерода с кислородом колеблются в противофазе. Оно вызывает изменение дипольного момента и проявляется в ИК спектре.

В молекуле углекислого газа уровни (10^0_0) и (02^0_0) связаны резонансом Ферми, который имеет место для колебательных уровней одного типа симметрии. Уровни (10^0_0) , (02^0_0) и (00^0_1) связаны резонансом типа Кориолиса, который имеет место для колебательных уровней разной симметрии [20].

1.2. Колебательно-вращательный гамильтониан

Полный колебательно-вращательный гамильтониан получен в работах Вильсона, Говарда, Дарлинга, Деннисона, Ельяшевича [21-23]. Позднее Уотсон [24], используя коммутационные соотношения, упростил этот гамильтониан и привел его к более простому виду:

$$H_{VR} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \pi_{\alpha})(J_{\beta} - \pi_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k p_k^2 - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V(q), \quad (1.2.1)$$

где J_{α} - безразмерные компоненты оператора полного углового момента в молекулярно-фиксированной системе координат; $\pi_{\alpha} = \sum_{i,j} \zeta_{ij}^{\alpha} \sqrt{\omega_i / \omega_j} p_i q_j$ - безразмерные операторы колебательного углового момента; ζ_{ij}^{α} - постоянные Кориолиса; p_i и q_j - безразмерные операторы нормальных координат и соответствующих импульсов ($i, j = 1, 2, 3, \dots, 3N - 6$, N - число атомов в молекуле, $\alpha, \beta = x, y, z$). Гамильтониан H_{VR} в выражении (1.2.1) имеет размерность см^{-1} . В качестве внутренних переменных используются нормальные координаты q_k , связанные с декартовыми координатами d_{ia} ядер в молекулярной системе координат; $\mu_{\alpha\beta}$ - компоненты обратного тензора инерции, зависящие от нормальных координат (см^{-1}); $V(q)$ - функция потенциальной энергии взаимодействия ядер в адиабатическом приближении (см^{-1}) [25].

Классическое выражение для кинетической энергии линейной молекулы является таким же, как и для нелинейной молекулы [26], только там $(3N-5)$ колебательных координат, описывающих относительное движение ядер в молекуле. Если опустить электронный член, то выражение для кинетической энергии примет следующий вид:

$$2T = \sum_{\alpha,\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + \sum_{k=1}^{3N-5} (\dot{Q}_k + \sum_{\alpha,l} \omega_{\alpha} \zeta_{lk}^{\alpha} Q_l)^2 \quad (1.2.2)$$

Описание всех символов, входящих в выражение (1.2.2), может быть найдено в работе [26]

Матрица $[I'_{\alpha\beta}]$ имеет следующий вид для линейной молекулы:

$$[I'_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} I' & 0 & 0 \\ 0 & I' & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.2.3)$$

где
$$I' = \frac{1}{I^0} (I_0 + \frac{1}{2} \sum_k a_k Q_k)^2 \quad (1.2.4)$$

и $I^0 = \sum m_i a_{iz}^2$, $a_k = 2 \sum m_i^{1/2} a_{iz} l_{iz,k}$.

Операторы P_k , $p_{j\alpha}$ и J_α определяются следующими соотношениями:

$$P_k \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \sum_{\alpha,l} \omega_\alpha \zeta_{lk}^\alpha Q_l \quad (1.2.5)$$

$$p_{j\alpha} \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_{j\alpha}} = m_e \dot{r}_{j\alpha} + m_e (\omega_\beta r_{j\gamma} - \omega_\gamma r_{j\beta}) \quad (1.2.6)$$

$$J_\alpha \equiv \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} = \sum_{\beta=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\beta + \pi_\alpha + \Pi_\alpha, \quad (1.2.7)$$

где
$$\pi_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l \quad (1.2.8)$$

$$\Pi_\alpha = \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta} p_{j\gamma} - r_{j\gamma} p_{j\beta}) \quad (1.2.9)$$

Здесь π_α - оператор колебательного углового момента, Π_α - оператор электронного углового момента, операторы J_α - компоненты полного углового момента относительно осей молекулярной координатной системы:

$$J_x = I' \omega_x + \pi_x + \Pi_x \quad (1.2.10a)$$

$$J_y = I' \omega_y + \pi_y + \Pi_y \quad (1.2.10б)$$

$$J_z = \pi_z + \Pi_z \quad (1.2.10с)$$

Выражение (1.2.10с) называется условием Сейвица. Используя вышеприведенные уравнения, выражение для колебательно-вращательной кинетической энергии линейной молекулы принимает следующий вид:

$$2T = \mu [(J_x - \pi_x - \Pi_x)^2 + (J_y - \pi_y - \Pi_y)^2] + \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + \sum_{\alpha,j}^{N_e} p_{ja}^2, \quad (1.2.11)$$

где $\mu = (I')^{-1}$.

Преобразование классического гамильтониана к квантовомеханическому гамильтониану обсуждено в работе [26]. Рассмотрим только ядерные члены

Гамильтониана линейной молекулы в невырожденном электронном состоянии.

Условия Экарта для линейной молекулы сокращаются до следующих условий:

$$\sum_i m_i a_{iz} r_{iy} = 0, \quad (1.2.12)$$

$$\sum_i m_i a_{iz} r_{ix} = 0. \quad (1.2.13)$$

Этих условий достаточно для определения направления вдоль оси z , то есть они определяют углы Эйлера θ, ϕ , но не направления осей x и y . В работе [26], угол Эйлера χ рассмотрен, как произвольно выбранная функция углов Эйлера θ и ϕ . Таким образом, квантовомеханический оператор для линейной молекулы имеет следующую форму:

$$2H = \mu \left[(J_x - \pi_x + \frac{1}{2} i\hbar \xi_y)(J_x - \pi_x - \frac{1}{2} i\hbar \xi_y) + (J_y - \pi_y + \frac{1}{2} i\hbar \xi_x)(J_y - \pi_y - \frac{1}{2} i\hbar \xi_x) \right] + \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + V(Q) \quad (1.2.14)$$

где

$$\xi_x = \cot \theta \cos \chi + \csc \theta \cos \chi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right) + \sin \chi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \theta} \right), \quad (1.2.15)$$

$$\xi_y = -\cot \theta \cos \chi - \csc \theta \sin \chi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right) - \cos \chi \left(\frac{\partial \chi}{\partial \theta} \right) \quad (1.2.16)$$

и $V(Q)$ - функция потенциальной энергии.

Ватсон показал [27] что оператор (1.2.14) унитарно эквивалентен с изоморфным гамильтонианом $H^{isom} = UHU^{-1}$

$$2H^{isom} = \mu \left[(J'_x - \pi_x)^2 + (J'_y - \pi_y)^2 \right] + \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + V(Q) \quad (1.2.17)$$

где операторы J'_x и J'_y удовлетворяют коммутационным соотношениям для операторов углового момента

$$[J'_i, J'_j] = -i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} J'_k, \quad (1.2.18)$$

ε_{ijk} - это единичный антисимметричный тензор.

Изоморфный гамильтониан H^{isom} имеет те же самые собственные значения, что и гамильтониан H , но дополнительная степень свободы, то есть угол Эйлера χ

в выражении (1.2.17), рассмотрена как независимая переменная. Так как компонента углового момента J_z может наблюдаться вследствие колебательного и электронного движений то для того, чтобы получить собственные значения колебательно-вращательного гамильтониана из спектра собственных значений изоморфного гамильтониана (1.2.17) в случае синглетного электронного состояния используется условие Сейвица (1.2.10с). Это уравнение приводит к следующему соотношению между квантовыми числами трехатомной линейной молекулы:

$$K = l_2 \quad (1.2.19)$$

где K - это квантовое число компоненты углового момента, l_2 - квантовое число компоненты колебательного момента. Далее будет рассмотрен только изоморфный гамильтониан.

Так как уравнение Шредингера не решается точно, то собственные значения и собственные функции определяются с помощью теории возмущения. В теории возмущения гамильтониан представляется в виде:

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (1.2.20)$$

Разложение оператора H по степеням параметра λ достигается разложением операторов $\mu_{\alpha\beta}$ и $V(q)$ по нормальным координатам:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \mu^i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu^{ij} q_i q_j + \dots, \quad (1.2.21)$$

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k q_k^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l} K_{ijl} q_i q_j q_l + \dots \quad (1.2.22)$$

В вышеприведенных уравнениях использованы безразмерные нормальные координаты

$$\begin{cases} P_k = \sqrt{\omega_k} p_k \\ Q_k = \frac{1}{\sqrt{\omega_k}} q_k \end{cases} \quad (1.2.23)$$

где $\omega_k (k = 1, 2, \dots, 3N - 5)$ - частоты нормальных колебаний. Колебательно-вращательный гамильтониан линейной молекулы в терминах безразмерных координат нормальных координат будет записан в следующем виде:

$$2H = \mu \left[(J'_x - \pi_x)^2 + (J'_y - \pi_y)^2 \right] + \sum_{k=1}^{3N-5} \omega_k p_k^2 + V(q). \quad (1.2.24)$$

Для распределения членов разложения колебательно-вращательного гамильтониана по порядкам малости обычно используется схема упорядочения Амата-Нильсена. В рамках этой схемы в качестве параметра малости выбирается параметр

$$\lambda = \left(\frac{\mu^0}{\bar{\omega}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.2.25)$$

где $\bar{\omega}$ - средняя частота гармонических колебаний, и делаются следующие предположения:

$$\lambda \approx \frac{\mu^i}{\mu^0} \approx \frac{\mu^{ij}}{\mu^i} \approx \frac{\mu^{ijl}}{\mu^{ij}} \approx \dots \quad (1.2.26)$$

$$\lambda \approx \frac{K^{ijl}}{\omega} \approx \frac{K^{ijlm}}{K^{ijl}} \dots \quad (1.2.27)$$

$$q \approx 1, p \approx 1, J_\alpha \approx \frac{1}{\lambda}. \quad (1.2.28)$$

Тогда разложение колебательно-вращательного гамильтониана по порядкам малости принимает вид:

$$H_0 = H_0^V + H_0^R = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \frac{1}{2} \mu^0 (J_x^2 + J_y^2) \quad (1.2.29)$$

$$H_1 = \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l} K^{ijl} q_i q_j q_l + \frac{1}{2} \sum_i \mu^i q_i (J_x^2 + J_y^2) - \mu^0 (J_x \pi_x - J_y \pi_y) \quad (1.2.30)$$

$$H_2 = \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l,m} K^{ijlm} q_i q_j q_l q_m + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mu^{ij} q_i q_j (J_x^2 + J_y^2) - \sum_i \mu^i q_i (J_x \pi_x - J_y \pi_y) \quad (1.2.31)$$

1.3. Контактные преобразования колебательно-вращательного гамильтониана

Метод контактных преобразований (КП) широко используется в спектроскопии молекул. Идея этого метода заключается в том, чтобы, совершая над гамильтонианом H некоторые унитарные преобразования U и пользуясь разложением Хаусдорфа привести преобразованный гамильтониан \tilde{H} к блочно-диагональному виду в базисе собственных функций оператора энергии гармонических колебаний

$$\tilde{H} = U^+ H U = e^{iS} H e^{-iS} = H + [iS, H] + \dots - \frac{1}{n!} [iS, \dots [iS, H] \dots] + \dots \quad (1.3.1)$$

Контактные преобразования организуют как последовательность все более малых преобразований $e^{i\lambda S_1}, e^{i\lambda^2 S_2}, \dots, e^{i\lambda^n S_n}$. Оператор H представляется в виде суммы H_0 и оператора возмущения V , который может быть записан в виде суммы убывающих по порядку величины слагаемых.

Преобразованный гамильтониан также может быть разложен по степеням малого параметра λ :

$$\tilde{H} = e^{i\lambda^2 S_2} e^{i\lambda S_1} (H_0 + \lambda V_1 + \lambda^2 V_2 + \dots) e^{-i\lambda S_1} e^{-i\lambda^2 S_2} \dots \quad (1.3.2)$$

Первое преобразование $e^{i\lambda S_1}$ упрощает гамильтониан в первом порядке, то есть генератор первого преобразования S_1 находится из уравнения:

$$\tilde{H}_1 = V_1 + [iS_1, H_0] \quad (1.3.3)$$

Оператор V_1 состоит из слагаемых двух типов

$$V_1 = V_1^{(0)} + V_1^{(1)}, \quad (1.3.4)$$

где $V_1^{(0)}$ - слагаемые, которые не приводят к усложнению процедуры нахождения собственных значений гамильтониана (например, диагональные в базисе невозмущенных функций), а $V_1^{(1)}$ - слагаемые, которые желательно устранить (недиагональные, перекрестные члены, смешивающие волновые функции). Естественно потребовать, чтобы преобразованный гамильтониан в

первом порядке содержал только удобные слагаемые, то есть $\tilde{H}_1 = V_1^{(0)}$. Тогда уравнение (1.3.3) для определения S_1 примет вид:

$$[iS_1, H_0] = -V_1^{(1)} \quad (1.3.5)$$

Из этого уравнения находится генератор S_1 , вычисляются вклады первого преобразования в члены второго и более высокого порядков малости оператора \tilde{H} . После этого преобразование S_2 аналогично используется для упрощения поправки второго порядка в (1.3.2) и т.д.[28].

Для осуществления контактных преобразований гамильтониан записывают в представлении вторичного квантования через операторы рождения a^+ и уничтожения a колебательных квантов:

$$\begin{cases} a_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - ip_k) \\ a_k^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k + ip_k) \end{cases} \quad (1.3.6)$$

В этом представлении каждый член колебательно-вращательного гамильтониана может быть записан как

$$h = h_{i\dots j l\dots k}^{\alpha\dots\beta} J_\alpha \dots J_\beta a_i^+ \dots a_j^+ a_l \dots a_k \quad (1.3.7)$$

Также выполняется соотношение

$$[h, H_0] = \{(\omega_l + \dots + \omega_k) - (\omega_i + \dots + \omega_j)\} \cdot h \quad (1.3.8)$$

Соответственно, генератор n -ого контактного преобразования может быть записан в виде

$$iS_n = iS_{i\dots j l\dots k}^{\alpha\dots\beta} J_\alpha \dots J_\beta a_i^+ \dots a_j^+ a_l \dots a_k \quad (1.3.9)$$

где

$$iS_{i\dots j l\dots k}^{\alpha\dots\beta} = \frac{h_{i\dots j l\dots k}^{\alpha\dots\beta}}{(\omega_i + \dots + \omega_j) - (\omega_l + \dots + \omega_k)} \quad (1.3.10)$$

Если суммы частот в последнем выражении (1.3.10) находятся близко друг от друга, то соответствующий матричный элемент не может быть устранен посредством малых контактных преобразований и такие слагаемые называют резонансами. Соответствующие резонансные члены включаются в модель эффективного гамильтониана в явном виде.

Отметим, что преобразованный гамильтониан \tilde{H} сохраняет те же собственные значения, что и исходный гамильтониан, так как контактные преобразования унитарны. Это позволяет рассматривать более простой оператор \tilde{H} как эффективный гамильтониан.

1.4. Эффективный гамильтониан для молекулы углекислого газа

Матрица эффективного гамильтониана молекулы углекислого газа в базисе собственных функций гармонических осцилляторов $|V_1 V_2 l_2 V_3\rangle$ и жесткого симметричного волчка $|JK = l_2\rangle$ является блочно-диагональной вследствие полиадной структуры колебательных состояний, которая возникает из-за наличия приближенных соотношений между гармоническими частотами:

$$\omega_1 \approx 2\omega_2, \quad \omega_3 \approx 3\omega_2 \quad (1.4.1)$$

К одной полиаде принадлежат колебательные состояния, которые резонансно взаимодействуют друг с другом, и колебательные квантовые числа которых удовлетворяют следующему соотношению:

$$P = 2V_1 + V_2 + 3V_3, \quad (1.4.2)$$

где P - номер полиады, V_1, V_2, V_3 - колебательные квантовые числа, l_2 - квантовое число проекции колебательного момента на ось молекулы, J - квантовое число полного углового момента.

На рисунке 1.4.3 представлена структура матрицы эффективного гамильтониана и указаны серии полос. Каждая серия определяется разностью:

$$\Delta P = P' - P'', \quad (1.4.4)$$

где P' и P'' - номера полиады верхнего и нижнего состояний.

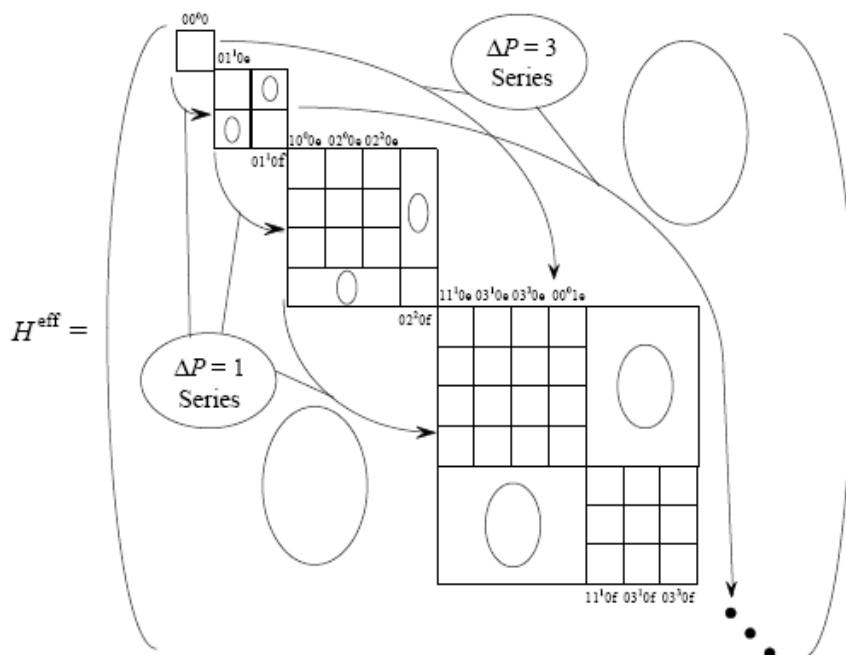


Рис.1.4.3. Матрица эффективного гамильтониана и серии разрешенных переходов. Подблоки e и f соответствуют четности $\varepsilon = \pm 1$, которые определяются знаком комбинации Ванга.

Для уменьшения размера матрицы эффективного гамильтониана H_{eff} используется переход к базису Ванга:

$$\begin{aligned} |V_1 V_2 l_2 V_3 \varepsilon\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |V_1 V_2 l_2 V_3\rangle |JK = l_2\rangle + \varepsilon |V_1 V_2 -l_2 V_3\rangle |JK = -l_2\rangle, l_2 \neq 0, \\ |V_1 V_2 l_2 V_3 \varepsilon = 1\rangle &= |V_1 V_2 0 V_3\rangle |J0\rangle, \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

где $\varepsilon = \pm 1$ есть четность состояния. При этом матрица H_{eff} распадается на независимые блоки, каждый из которых определяется квантовыми числами: P , Ванговской четностью $C = \{e, f\}$ и J . Уровни энергии H_{eff} могут быть помечены с помощью четырех квантовых чисел (P, C, J, N) , где N - индекс, который нумерует уровни энергии (P, C, J) блока в порядке возрастания. Данные числа отражают алгоритм построения H_{eff} и образуют обобщенную номенклатуру уровней энергии.

В базе данных HITRAN используется другая идентификация. Она основана на наличии Ферми резонансов ($\omega_1 \approx 2\omega_2$) внутри полиад. Все

колебательные состояния группируются в Ферми полиады, которые определяются фиксированными значениями квантовых чисел V_3 и l_2 . Тогда, значения V_1 и V_2 могут быть определены из соотношений: $2V_1 = P - l_2 - 3V_3$ и $V_2 = l_2$. Уровни энергии внутри Ферми полиады упорядочены в убывающем порядке с помощью индекса r , $1 \leq r \leq V_1 + 1$. Таким образом, квантовая идентификация уровней энергии определяется колебательными числами уровня энергии (V_1, V_2, l_2, V_3, r) и вращательным квантовым числом J .

Вышеописанная полиадная модель эффективного гамильтониана адекватно описывает все имеющиеся экспериментальные данные для симметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа. В случае же асимметричных модификаций было обнаружено около десятка полос, возмущенных межполиадными резонансными взаимодействиями, которые лежат в высокочастотной области спектра. Однако, доля полос, возмущенных межполиадными резонансными взаимодействиями, ничтожна по сравнению с общим числом исследованных полос.

1.5. Коэффициент поглощения и интенсивность спектральной линии

1.5.1. Определение и общие формулы

Закон Бугера-Ламберта-Бэра определяет ослабление пучка монохроматического света при его распространении через поглощающую среду. Пучок монохроматического света интенсивностью $I_0(\nu)$, пройдя через слой поглощающего вещества толщиной L , выходит ослабленным до интенсивности $I(\nu)$, определяемой выражением:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-k(\nu)L}, \quad (1.5.1.1)$$

где ν - волновое число (в см^{-1}); $k(\nu)$ - коэффициент поглощения (в см^{-1}).

Коэффициент поглощения для колебательно-вращательной линии, имеющей центр ν_0 , можно представить в виде:

$$k(\nu) = nS(T)F(\nu - \nu_0), \quad (1.5.1.2)$$

где $S(T)$ интенсивность колебательно-вращательной линии, зависящей от

температуры T :

$$S(T) = \int k(\nu) d\nu, \quad (1.5.1.3)$$

n - плотность молекул, $F(\nu - \nu_0)$ - контур спектральной линии. В качестве контура обычно используют доплеровский контур (при давлениях $P < 1$), лоренцовский контур ($P \approx 1$ атм.) или фойгтовский контур, который является сверткой доплеровского и лоренцовского контуров.

Интенсивность колебательно-вращательной линии $S(T)$ в единицах ($\text{см}^{-1}/(\text{молекула} \cdot \text{см}^{-2})$), обусловленной переходом из состояния a в состояние b , описывается формулой:

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C \nu_{b \leftarrow a} \frac{\exp(-hcE_a/kT)}{Q(T)} [1 - \exp(-hc\nu_{b \leftarrow a}/kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (1.5.1.4)$$

где $\nu_{b \leftarrow a}$ — волновое число перехода в см^{-1} ; h — постоянная Планка ($\text{эрг} \cdot \text{с}$); k — постоянная Больцмана ($\text{эрг} \cdot \text{град}^{-1}$); c — скорость света ($\text{см}/\text{с}$); T — абсолютная температура (K); E_a — энергия нижнего состояния (см^{-1}); C — содержание данного изотопа в образце; g_a — статистический вес нижнего уровня; $Q(T)$ — статистическая сумма; $W_{b \leftarrow a}$ — квадрат момента перехода из состояния a в состояние b (D^2).

1.5.2. Оператор эффективного дипольного момента

Интенсивность перехода из колебательно-вращательного состояния a в состояние b пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента:

$$W_{b \leftarrow a} = \left| \langle \psi_a | \mu_z | \psi_b \rangle \right|^2, \quad (1.5.2.1)$$

где ψ_a и ψ_b - волновые функции соответствующих состояний, $\mu_z = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_z^\alpha \mu_\alpha$ - оператор дипольного момента (где μ_α - проекции дипольного момента на оси молекулярно-фиксированной системы координат, а λ_z^α - направляющие косинусы).

Оператор эффективного дипольного момента $\tilde{\mu}$ получается из оператора

дипольного момента μ_z теми же самыми контактными преобразованиями, которым подвергается колебательно-вращательный гамильтониан молекулы при выводе эффективных гамильтонианов:

$$\tilde{\mu} = \dots e^{iS_2} e^{iS_1} \mu e^{-iS_1} e^{-iS_2} \dots, \quad (1.5.2.2)$$

где S_n - генераторы, которые являются функциями проекций полного углового момента и колебательных операторов. Зная аналитический вид генераторов S_n , можно определить вид оператора эффективного дипольного момента $\tilde{\mu}$, а затем, в зависимости от типа колебательного перехода (фундаментального, обертона и составного) свести к вычислению матричных элементов в базисе соответствующих функций гармонического осциллятора.

Следуя предложению Алиева и Уотсона [29], можно ввести символические обозначения для членов разложения оператора $\tilde{\mu}$:

$$\tilde{\mu} = \sum_{i,j} \tilde{M}_{i,j}, \quad \tilde{M}_{(i,j)} = (i,j) \approx q^i J^j, \quad (1.5.2.3)$$

где i - общая степень колебательных операторов; j - общая степень вращательных операторов.

Традиционный метод контактных преобразований приводит к степенным рядам по элементарным вращательным и колебательным операторам для молекулярно-фиксированных компонент оператора эффективного дипольного момента. В настоящей работе в качестве элементарных колебательных операторов мы используем операторы рождения a_i^+ и уничтожения a_i колебательных квантов с частотой ω_i для невырожденных колебаний ($i=1,3$) и лестничные операторы для вырожденного колебания. Последние определяются следующими соотношениями:

$${}^2A_{\pm}^+ = a_{2a}^+ \pm ia_{2b}^+ \quad (1.5.2.4)$$

$${}^2A_{\pm}^- = a_{2a}^- \pm ia_{2b}^-$$

$$[A_a^\alpha, A_b^\beta] = -2(1 - \delta_{\alpha\beta})\delta_{\alpha\beta}$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ - символ Кронекера. Лестничные операторы компонент углового момента задаются соотношениями:

$$J_{\pm} = J_x \mp iJ_y, \quad (1.5.2.5)$$

где J_x, J_y, J_z - операторы декартовых компонент момента импульса в молекулярно-фиксированной системе координат. Матричные элементы элементарных колебательных и вращательных операторов в случае линейных трехатомных молекул представлены ниже:

Вырожденные колебания

$$(V_2 + 1l_2 \pm 1 | A_{\pm}^+ | V_2 l_2) = \mp \sqrt{V_2 \pm l_2 + 2}, \quad (1.5.2.6)$$

$$(V_2 - 1l_2 \pm 1 | A_{\pm}^- | V_2 l_2) = \pm \sqrt{V_2 \mp l_2}.$$

Компоненты момента импульса

$$(JK \pm 1 | J_{\pm} | JK) = \mp \sqrt{(J \mp K)(J \pm K + 1)}. \quad (1.5.2.7)$$

1.6. Глобальное моделирование колебательно-вращательных спектров

Глобальное моделирование спектров высокого разрешения играет важную роль для создания спектроскопических банков данных. В настоящее время для глобального моделирования колебательно-вращательных спектров молекул используют два метода: вариационный и эффективных операторов. Вариационные методы базируются на поверхностях потенциальной энергии, которые определяют энергетический спектр молекулы, а также на поверхностях дипольного момента, которые определяют моменты перехода в процессах поглощения и испускания. Эти поверхности моделируются аналитическими функциями на основе экспериментальных данных или на основе *ab initio* расчетов с использованием экспериментальных данных [30]. Суть метода эффективных операторов заключается в построении эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента с помощью теории возмущения и в восстановлении параметров этих операторов из экспериментальных данных (положения и интенсивности) с помощью подгонки методом наименьших квадратов. Важным свойством метода эффективных операторов является то, что он позволяет промоделировать спектры с

точностью близкой к эксперименту. На основе метода эффективных операторов были созданы три версии банка данных CDSDB (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): версия для атмосферных CDSDB-296 [3] и высокотемпературных CDSDB-1000 и CDSDB-4000 [31,32] приложений.

Одним из недостатков метода эффективных операторов является то, что он не работает вблизи энергии диссоциации, поскольку ряды теории возмущений, на которых он основан, расходятся вблизи энергии диссоциации. Однако в случае молекулы углекислого газа энергия диссоциации составляет величину порядка 44000 см^{-1} , а все известные экспериментальные данные обусловлены переходами между уровнями энергии, лежащими ниже 26000 см^{-1} . Поэтому в случае молекулы углекислого газа метод эффективных операторов может быть использован для описания всех имеющихся экспериментальных данных.

Глобальному моделированию спектров высокого разрешения молекулы CO_2 и ее изотопических модификаций посвящена серия работ [7-10,33-38].

1.6.1. Глобальный эффективный гамильтониан и оператор эффективного дипольного момента для молекулы CO_2

Эффективный гамильтониан, глобально описывающий колебательно-вращательные состояния трехатомной линейной молекулы в основном электронном состоянии, может быть представлен матричными элементами в базисе собственных функций оператора энергии гармонических колебаний $|V_1 V_2 l_2 V_3\rangle$ и жесткого симметричного волчка $|JK = l_2\rangle$.

Матричные элементы эффективного гамильтониана для молекулы углекислого газа CO_2 до шестого порядка малости в рамках схемы упорядочения Амата и Нильсена даны ниже:

Диагональный матричный элемент

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 V_2^{l_2} V_3 J \rangle = & \sum_i \omega_i V_i + \sum_{ij} X_{ij} V_i V_j + X_{ll} l_2^2 + \sum_{ijl} Y_{ijl} V_i V_j V_l + \sum_i Y_{ill} V_i l_2^2 + \\
& \sum_{ijl} Z_{ijkl} V_i V_j V_l V_k + \sum_i Z_{ijll} V_i V_j l_2^2 + Z_{llll} l_2^2 + (B_e - \sum_i \alpha_i V_i + \sum_{ij} \gamma_{ij} V_i V_j + \gamma_{ll} l_2^2 + \sum_{ijl} \varepsilon_{ijl} V_i V_j V_l + \\
& \sum_i \varepsilon_{ill} V_i l_2^2) [J(J+1) - l_2^2] - (D_e + \sum_i \beta_i V_i) [J(J+1) - l_2^2]^2 + H_e [J(J+1) - l_2^2]^3
\end{aligned} \tag{1.6.1.1}$$

Матричный элемент оператора l -удвоения

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 V_2^{l_2 \pm 2} V_3 J \rangle = & \{L_e + \sum_i L_i V_i + \sum_{ij} L_{ij} V_i V_j + L_j [J(J+1) - (l_2 \pm 1)^2]\} \times \\
& \sqrt{(V_2 \mp l_2)(V_2 \pm l_2 + 2)[J(J+1) - l_2(l_2 \pm 1)][J(J+1) - (l_2 \pm 1)(l_2 \pm 2)]}
\end{aligned} \tag{1.6.1.2}$$

Матричные элементы операторов ангармонических резонансных взаимодействий

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 1(V_2 + 2)^{l_2} V_3 J \rangle = & \{F_e + \sum_i F_i V_i + \sum_{ij} F_{ij} V_i V_j + F_{ll} l_2^2 + F_j [J(J+1) - l_2^2]\} \times \\
& \sqrt{V_1(V_2 + l_2 + 2)(V_2 - l_2 + 2)},
\end{aligned} \tag{1.6.1.3}$$

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 2(V_2 + 4)^{l_2} V_3 J \rangle = & \{F_e^{IV} + \sum_i F_i^{IV} V_i + F_j^{IV} [J(J+1) - l_2^2]\} \times \\
& \sqrt{V_1(V_1 - 1)(V_2 + l_2 + 2)(V_2 + l_2 + 4)(V_2 - l_2 + 2)(V_2 - l_2 + 2)},
\end{aligned} \tag{1.6.1.4}$$

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 3V_2^{l_2} V_3 + 2J \rangle = & \{F_e^{III} + \sum_i F_i^{III} V_i + F_j^{III} [J(J+1) - l_2^2]\} \times \\
& \sqrt{V_1(V_1 - 1)(V_1 - 2)(V_3 + 1)(V_3 + 2)},
\end{aligned} \tag{1.6.1.5}$$

$$\begin{aligned}
\langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 2(V_2 - 2)^{l_2} V_3 + 2J \rangle = & \{F_e^4 + \sum_i F_i^4 V_i + F_j^4 [J(J+1) - l_2^2]\} \times \\
& \sqrt{V_1(V_1 - 1)(V_2^2 - l_2^2)(V_3 + 1)(V_3 + 2)},
\end{aligned} \tag{1.6.1.6}$$

Оператор резонансного взаимодействия с $\Delta l = \pm 2$

$$\begin{aligned} \langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 1 (V_2 + 2)^{l_2 \pm 2} V_3 J \rangle = \{ F_e^{L_2} + \sum_i F_i^{L_2} V_i + F_j^{L_2} [J(J+1) - (l_2 \pm 2)^2] \} \times \\ \sqrt{V_1 (V_2 \pm l_2 + 2) (V_2 \pm l_2 + 4) [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)] [J(J+1) - (l_2 \pm 1) (l_2 \pm 2)]}, \end{aligned} \quad (1.6.1.7)$$

Матричные элементы операторов резонансных кориолисовых взаимодействий

$$\begin{aligned} \langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 - 1 (V_2 - 1)^{l_2 \pm 1} V_3 + 1 J \rangle = \{ C_e + \sum_i C_i V_i + C_j [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)] \} \times \\ \sqrt{V_1 (V_2 \mp l_2) (V_3 + 1) [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)]}, \end{aligned} \quad (1.6.1.8)$$

$$\begin{aligned} \langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 (V_2 - 3)^{l_2 \pm 1} V_3 + 1 J \rangle = -\{ C_e^{(1)} + \sum_i C_i^{(1)} V_i + C_j^{(1)} [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)] \} \times \\ \sqrt{(V_2^2 - l_2^2) (V_2 \mp l_2 - 2) (V_3 + 1) [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)]}, \end{aligned} \quad (1.6.1.9)$$

$$\begin{aligned} \langle V_1 V_2^{l_2} V_3 J | H^{eff} | V_1 + 2 (V_2 - 1)^{l_2 \pm 1} V_3 - 1 J \rangle = -\{ C_e^{(2)} + \sum_i C_i^{(2)} V_i + C_j^{(2)} [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)] \} \times \\ \sqrt{V_3 (V_1 + 1) (V_1 + 2) (V_2 \mp l_2) [J(J+1) - l_2 (l_2 \pm 1)]}, \end{aligned} \quad (1.6.1.10)$$

Модель оператора эффективного дипольного момента молекулы CO_2 в рамках глобального подхода была впервые развита и применена для расчета интенсивности линии в работах [35,36]. Это позволило описывать одновременно интенсивности всех линий, принадлежащих к определенной серии полос, определяемой значением ΔP . В рамках данного сериального подхода выражение для вероятности перехода, соответствующего переходу $P'N'J'\varepsilon' \leftarrow PNJ\varepsilon$, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} W_{P'N'J'\varepsilon' \leftarrow PNJ\varepsilon} = (2J+1) \left| \sum_{\substack{V_1 V_2 \ell_2 V_3 \\ \Delta \ell_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots}} \sum_{\substack{2\Delta V_1 + \Delta V_2 + 3\Delta V_3 = \Delta P}} {}^J C_{PN\varepsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3} {}^{J'} C_{P'N'\varepsilon'}^{V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 \ell_2 + \Delta \ell_2 V_3 + \Delta V_3} M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|} \right. \\ \left. \times \sqrt{f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2) (1 + \delta_{\ell_2, 0} + \delta_{\ell_2, 0} - 2\delta_{\ell_2, 0} \delta_{\ell_2, 0})} \Phi_{\Delta J, \Delta \ell_2}(J, \ell_2) \left(1 + \sum_i k_i^{\Delta V} V_i + F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2) \right) \right|^2. \end{aligned} \quad (1.6.1.11)$$

Здесь, ${}^J C_{PN\varepsilon}^{V_1 V_2 \ell_2 V_3}$ - коэффициенты смешивания, определяющие разложение

собственной функции эффективного гамильтониана нижнего состояния

$\psi_{PNJ\varepsilon}^{eff} = \sum_{V_1 V_2 V_3}^J C_{Ne}^{V_1 V_2 V_3} |V_1 V_2 | l_2 | V_3 JM\varepsilon\rangle$ по базисным функциям в форме Ванга:

$$\begin{aligned} |V_1 V_2 | l_2 | V_3 JM\varepsilon\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|V_1 V_2 l_2 V_3\rangle |JMK = l_2\rangle + \varepsilon |V_1 V_2 - l_2 V_3\rangle |JMK = -l_2\rangle), \\ |V_1 V_2 0 V_3 JM\varepsilon = 1\rangle &= |V_1 V_2 0 V_3 JM 0\rangle \end{aligned} \quad (1.6.1.12)$$

где $\varepsilon = \pm 1$ есть четность состояния, а N нумерует колебательные состояния, M – магнитное квантовое число; $\delta_{i,j}$ - символ Кронекера, $f_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(V, \ell_2)$ - функция от колебательных квантовых чисел, $\Phi_{\Delta V, \Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ - функция от вращательных квантовых чисел, $F_{\Delta V}^{\Delta \ell_2}(J, \ell_2)$ - функция Германа-Уолиса. Определения этих функций и выражения для них могут быть найдены в работах [35,36].

Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента $M_{\Delta V}^{|\Delta \ell_2|}$, $k_i^{\Delta V}$ ($i = 1, 2, 3$), $b_j^{\Delta V}$, $d_j^{\Delta V}$ и $d_{jQ}^{\Delta V}$ восстанавливаются из экспериментальных интенсивностей путем решения обратной задачи. Индекс ΔV используется для краткого обозначения совокупности индексов $\Delta V_1, \Delta V_2, \Delta V_3$. Набор параметров с $\sum_i \Delta V_i = \Delta P$ определяет интенсивности спектральных линий холодных и горячих полос, принадлежащих данной серии ΔP [30].

1.6.2. Обратная спектроскопическая задача по восстановлению параметров эффективных операторов

Параметры эффективного гамильтониана восстанавливаются с помощью метода наименьших квадратов (МНК) на основе экспериментальных значений центров линий, собранных из различных литературных источников, путем решения обратной спектроскопической задачи для каждой изотопической модификации молекулы углекислого газа в отдельности.

Предварительно перед проведением подгонки параметров эффективного гамильтониана экспериментальные данные анализировались с помощью программы Ритц [39,40]. Для этого все экспериментальные центры линий $\nu_{ij}^{набл}$ включались в подгонку для того, чтобы определить корректирующие факторы s и значения колебательно-вращательных уровней энергии. С помощью метода наименьших квадратов минимизировались невязки между скорректированными значениями частот $\nu_{ij}^{расч} = s\nu_{ij}^{набл}$ и частотами, которые были рассчитаны как разность уровней энергии:

$$\nu_{ij}^{расч} = E_i - E_j, \quad (1.6.2.1)$$

где E_i и E_j - энергии верхнего и нижнего состояний. В подгонке корректирующие факторы для высокоточных измерений (микроволновых и лазерно-гетеродинных) не варьируются. Значения корректирующих факторов для этих измерений принимаются равными единице.

Подгонка параметров эффективного гамильтониана осуществляется с помощью программы *GIP* [41], предназначенной для решения обратной спектроскопической задачи. Суть подгонки заключается в минимизации функционала

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_i [(v_i^{obs} - v_i^{calc}) / \delta_i]^2}{(N - n)}}, \quad (1.6.2.2)$$

где v_i^{obs} и v_i^{calc} - наблюдаемое и расчетное значения центра спектральной линии; δ_i - ошибка измерения центра линии; N - число экспериментальных центров

линий, включенных в обратную задачу; n — число подгоняемых параметров. При значении параметра $\chi \approx 1$ восстановленный набор параметров эффективного гамильтониана воспроизводит экспериментальный спектр с экспериментальной точностью.

Параметром, который характеризует абсолютную точность подгонки, является среднеквадратическое отклонение рассчитанных центров линий от экспериментальных значений

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (v_i^{obs} - v_i^{calc})^2}{N}}. \quad (1.6.2.3)$$

При моделировании интенсивностей линий используются собственные функции эффективных гамильтонианов, полученные в результате моделирования центров линий. Параметры матричных элементов оператора эффективного дипольного момента определяются с помощью решения обратной задачи методом наименьших квадратов на основе экспериментальных интенсивностей линий, собранных из литературы. При этом используется сериальный подход (1.4.4), поскольку интенсивности линий каждой серии переходов ΔP определяются своим собственным набором параметров эффективного дипольного момента.

Целью подгонки интенсивностей является минимизация безразмерного стандартного отклонения χ , которое определяется следующим выражением:

$$\chi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(S_i^{obs} - S_i^{calc}) / \delta_i]^2}{(N - n)}}, \quad (1.6.2.4)$$

где S_i^{obs} и S_i^{calc} - экспериментальная и расчетная интенсивности спектральной линии; δ_i - ошибка измерения интенсивности спектральной линии; N - число линий, участвующих в подгонке; n — число варьируемых параметров.

Для характеристики качества подгонки во многих случаях более удобным является использование среднеквадратического отклонения (RMS), которое определяется как:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(S_i^{obs} - S_i^{calc}) / S_i^{obs}]^2}{N}} \times 100\%. \quad (1.6.2.5)$$

Третьей статистической характеристикой для анализа результатов подгонки является среднее значение невязки (MR):

$$MR = \frac{\sum_{i=1}^N ((S_i^{obs} - S_i^{calc}) / S_i^{obs})}{N} \times 100\%, \quad (1.6.2.6)$$

где N — число линий в полосе. Для идеально подогнанной полосы значение MR равно нулю. Большие положительные или отрицательные значения MR говорят о том, что либо вычисленные значения интенсивностей систематически смещены относительно экспериментальных, либо подгоняемые данные содержат значительные ошибки [42].

1.7. Теория изотопозамещения для линейных молекул

1.7.1. Изотопический состав молекулы CO_2

В исследованиях свойств молекул изотопический эффект занимает важное место и его исследование стало традиционным при определении структуры молекул, внутримолекулярной потенциальной функции, для интерпретации спектров изотопозамещенных молекул и в ряде других задач [43].

Как известно, следствием изменения массы одного из атомов молекулы является изменение ее молекулярных констант, приводящее как к сдвигу всей полосы, так и изменению относительного положения отдельных линий поглощения внутри полосы. В результате суммарный спектр смеси изотопомеров молекулы представляет собой наложение колебательно-вращательных полос, относящихся к различным изотопическим модификациям и заметно различающихся по расположению линий с одинаковым набором квантовых чисел [44].

Молекула углекислого газа CO_2 является удачным примером для рассмотрения эффекта изотопозамещения атомов, так как углерод и кислород,

по принятой в спектроскопии классификации, относятся к разряду тяжелых и можно одновременно рассматривать замещение одного или нескольких атомов в рамках одного подхода. Для замещения этого типа характерно небольшое изменение массы атома, которое представляет малый параметр. Данное обстоятельство позволяет пользоваться при анализе эффектов изотопозамещения методами теории возмущения и определять изотопические соотношения для молекулярных констант [4].

Кислород имеет три стабильных изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O , углерод – два: ^{12}C и ^{13}C . Следовательно, имеется двенадцать стабильных изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Изотопические модификации молекулы CO_2 , упорядоченные согласно их распространенности в природе, приведены в Таблице 1.7.1.1.

Таблица 1.7.1.1. Изотопические модификации молекулы углекислого газа CO_2 , упорядоченные согласно их распространенности в природе.

Изотоп	Распространенность
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0.984204
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0.0110574
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	0.00394707
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	0.000733989
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.0000443446
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	0.00000824623
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	0.00000395734
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	0.0000014718
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.000000136847
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	0.00000004446
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.000000016535
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.00000000153745

1.7.2. Изотопические соотношения для молекулярных постоянных

В приближении Борна-Оппенгеймера равновесная конфигурация, потенциальная энергия ядер не зависят от масс атомов изотопомеров. Молекулярные постоянные, такие как гармонические частоты, ангармонические постоянные и т.д., вследствие зависимости координат Q_i от масс атомов также будут зависеть от масс атомов. Следовательно, если найти связь между нормальными координатами изотопных молекул, то можно получить изотопические соотношения для указанных постоянных.

Для получения изотопических соотношений между молекулярными постоянными изотопных молекул рассматривалась схема координатных преобразований, предложенная в работе [4], которая позволяет связать вращательные, трансляционные и нормальные колебательные координаты основной и изотопозамещенной модификаций.

В декартовой фиксированной в пространстве системе координат гамильтонианы основной молекулы и ее произвольного изотопа записываются в виде

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{p_{N\alpha}^2}{2m_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (1.7.2.1)$$

$$H(x) = \sum_{N\alpha} \frac{p_{N\alpha}^2}{2m'_N} + V(x_{N\alpha}) \quad (1.7.2.2)$$

и отличаются друг от друга лишь массами в знаменателях первых членов, а потенциальная энергия одна и та же. Здесь $x_{N\alpha}$ - координаты N -ого ядра в молекуле, имеющего массу m_N , $p_{N\alpha} = -i\hbar\partial/\partial x_{N\alpha}$, $V(x_{N\alpha})$ - потенциальная функция молекулы (в приближении Борна-Оппенгеймера она не зависит от масс m_N и m'_N). Очевидно, что гамильтониан изотопозамещенной молекулы может быть представлен в виде

$$H(x) = H(x) - \sum_{N\alpha} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} p_{N\alpha}^2 \quad (1.7.2.3)$$

где в явном виде выделен член, ответственный за все эффекты, вызванные изотопозамещением.

Далее в гамильтонианах (1.7.2.1) и (1.7.2.2) необходимо совершить переход от декартовых координат пространственно-фиксированной системы координат к системе координат связанной с молекулой. Соответствующая молекулярная система координат должна удовлетворять условиям Экарта и требованию нормальности колебательных координат.

Переход от декартовых координат пространственно-фиксированной системы координат к системе координат связанной с молекулой можно осуществить независимо от обеих молекул, но можно ввести такие координаты, при которых из $H(x)$ может быть получен «промежуточный» гамильтониан, содержащий лишь параметры основного изотопа. Этот гамильтониан далее может быть преобразован в гамильтониан изотопа. Сравнение результатов и дает искомые изотопические соотношения. При этом уравнения, которые связывают между собой параметры изотопозамещенных молекул имеют вид [4,43]:

$$R'_\alpha = R_\alpha + \sum_\beta \kappa_{\alpha\beta}(\varphi) \sum_N \frac{m'_N - m_N}{m_N} \left(r_{N\beta}^0 + m_N^{-\frac{1}{2}} \sum_\lambda l_{N\beta\lambda} Q_\lambda \right) \quad (1.7.2.4)$$

$$\sum_\beta \kappa_{\alpha\beta}(\phi') = \sum_\beta \kappa_{\alpha\beta}(\phi) K_{\gamma\beta}(Q)$$

$$Q_\lambda = \sum_\mu \alpha_{\lambda\mu} Q'_\mu + \sum_{\mu\nu} \alpha_{\mu\nu}^\lambda Q'_\mu Q'_\nu + \dots$$

$$K_{\alpha\beta}(Q) = K_{\alpha\beta}^0 + \sum_\lambda K_{\alpha\beta}^\lambda Q_\lambda + \sum_{\lambda\mu} K_{\alpha\beta}^{\lambda\mu} Q_\lambda Q_\mu + \dots, \quad (1.7.2.5)$$

где $\alpha_{\lambda\mu}, \alpha_{\mu\nu}^\lambda, K_{\alpha\beta}^0, K_{\alpha\beta}^{\lambda\mu}$ – функции масс атомов, элементов матрицы форм колебаний, параметров равновесной конфигурации. Интерпретация формул (1.7.2.4) и (1.7.2.5) очевидна. Молекулярная система координат определяется условиями Экарта, которые содержат атомные массы. Положение и ориентация систем

координат в основной и изотопозамещенной молекулах различны, но они, могут быть совмещены соответствующим поворотом и переносом. Поэтому второе слагаемое в первом из соотношений (1.7.2.4) определяет сдвиг центра координатной системы в изотопной молекуле, поскольку его положение зависит от мгновенного положения ядер, правая часть этого равенства содержит нормальные координаты. Второе соотношение (1.7.2.5) определяет ориентацию осей координатной системы изотопомера относительно осей координат основной молекулы. Величины $K_{\gamma\beta}(Q)$ представляют ортогональную матрицу поворота, связывающую две координатные системы. Очевидно, что углы поворота зависят от положения ядер и, следовательно, от значений колебательных координат. Третье соотношение определяет связь между нормальными колебательными координатами изотопных молекул.

Таким образом, используя формулы (1.7.2.4) и (1.7.2.5), условия Экарта для основной и изотопозамещенной молекул, неизменность функции потенциальной энергии при изотопозамещении можно определить не только параметры координатных преобразований, но и получить изотопические соотношения общего вида между гармоническими частотами, ангармоническими, кориолисовыми постоянными, моментами инерции, производными по нормальным координатам [4,43].

Формулы являющиеся общими изотопическими соотношениями для молекулярных констант, применимыми к любым нормальным молекулам при произвольном изотопозамещении, могут быть найдены в работе [4].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Абсорбционная спектроскопия затухания излучения в резонаторе

Абсорбционная спектроскопия затухания излучения в резонаторе (ЗИР-спектроскопия) представляет собой высокочувствительный метод спектроскопии, призванный для исследования слабого поглощения. В зарубежной литературе он известен как CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy).

Принцип работы CRDS спектрометра (Рис.2.1.1) основан на измерении времени затухания излучения вследствие поглощения излучения веществом, находящимся в оптическом резонаторе. Импульс света запускается в оптический резонатор, из которого выходит малая часть излучения при каждом проходе импульса через резонатор. Скорость уменьшения интенсивности выходящего излучения определяется потерями в резонаторе и поглощением, исследуемым образцом в резонаторе.

Типичная схема CRDS спектрометра состоит из импульсного лазерного источника, оптического резонатора с согласующей оптикой и детектора. Оптический резонатор формируется двумя зеркалами с высокими коэффициентами отражения R . При доступных коммерческих зеркалах с $R > 0.9999$ измерения времени затухания демонстрируют чувствительность $\sim (10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^{-1})$. Энергия лазерного импульса после многократного прохождения в резонаторе уменьшается из-за потерь при отражении на зеркалах и поглощении газом, находящимся между зеркалами резонатора.

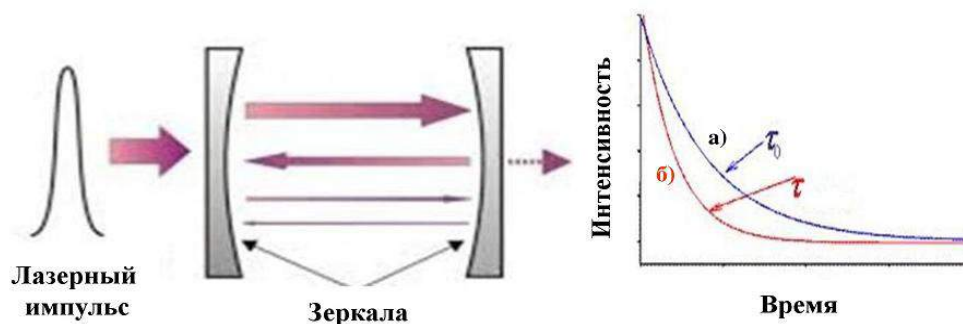


Рис. 2.1.1. Принцип работы CRDS спектрометра: а) свет, затухающий в кювете без поглотителя; б) свет, затухающий в кювете с поглотителем.

Уменьшение энергии импульса наблюдается измерением интенсивности света как функции от времени.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (2.1.2)$$

где t - время, отсчитываемое от генерации импульса.

В отсутствие поглотителя время затухания в пустой кювете дается выражением:

$$\tau_0 = \frac{l}{c(1-R)}, \quad (2.1.3)$$

где c скорость света, l - длина кюветы, R - коэффициент отражения от зеркал.

Время затухания в кювете с поглотителем τ выражается как:

$$\tau = \frac{l}{c[(1-R) + \alpha l]}, \quad (2.1.4)$$

где α - это коэффициент поглощения, который обратно пропорционален измеренному времени затухания сигнала CRDS:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (2.1.5)$$

2.2. Схема спектрометра CW-CRDS

Спектрометр CW-CRDS университета им. Джозефа Фурье (Гренобль) для исследований в инфракрасной области 1.5 мкм был создан Романини и др. [45-47]. Касси и др. [48] усовершенствовали эту установку и записали все спектры, которые проанализированы в настоящей диссертации. Подробное описание этой экспериментальной установки и ее применение к спектроскопическим измерениям для разных молекул дано в работах [47-49]. В настоящем параграфе приведена общая схема спектрометра CW-CRDS и кратко описаны ее характеристики.

На рисунке 2.2.1. представлена схема спектрометра CW-CRDS. Излучение диодного лазера мощностью 10-30 мВт заводится через отверстие в многопроходную кювету. Кювета из нержавеющей стали длиной 1.4 метра и диаметром 11.5 мм состоит из двух зеркал с радиусами по 1 метру. Лазерное излучение многократно отражается от зеркал. Всякий раз после прохождения резонатора лазерный импульс ослабляется, и часть ослабленного излучения

выходит из резонатора. В качестве приемника излучения используется высокочувствительный фотодиод InGaAs (model Epitaxx ETX240). Сигнал с фотоприемников оцифровывается и далее обрабатывается на компьютере. Вся система спектрометра CRDS полностью контролируется на основе универсального программного обеспечения LABVIEW.

В настоящей работе для того, чтобы записать спектры поглощения в области $5850\text{-}7000\text{ см}^{-1}$ в качестве излучателей в спектрометре были использованы 55 перестраиваемых диодных лазеров DFB (distributed feedback laser) с шириной линии DFB $\sim 1\text{ MHz}$ HWHM (полуширина на полувысоте), а для измерения спектров поглощения углекислого газа в области $7909\text{-}8370\text{ см}^{-1}$ был использован лазер ECDL (Extended cavity diode laser. Toptica DL pro, 1200 нм), который работает в режиме непрерывной перестройки с шириной линии $\sim 100\text{ kHz}$ HWHM.

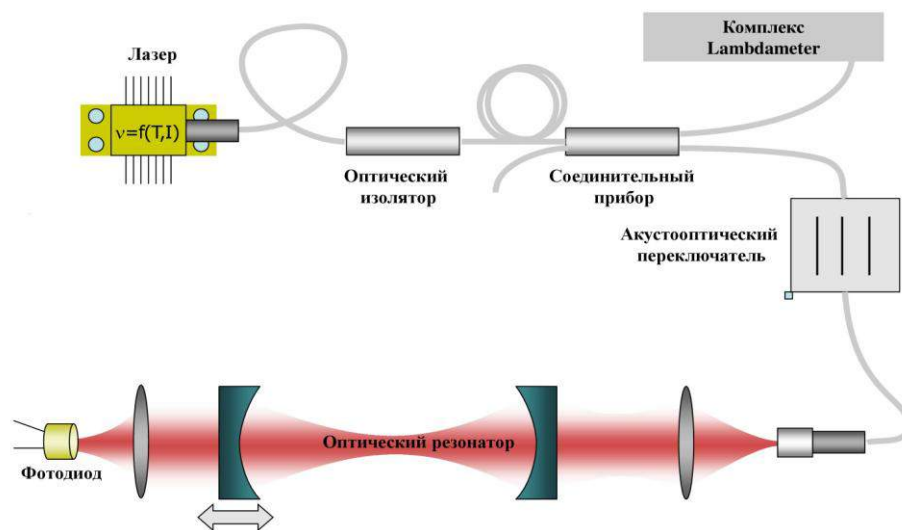


Рис. 2.2.1. Схема спектрометра CW-CRDS.

2.3. Описание эксперимента и метод обработки данных

Измерения спектров поглощения углекислого газа в области 5851-6990 см^{-1} были выполнены на спектрометре CRDS с помощью 55 перестраиваемых диодных лазеров DFB. Область перестройки частоты излучения лазера составляла 7 нм (30 см^{-1}). Перестройка осуществлялась за счет изменения температуры лазера от -10 до 60 С в процессе протекания импульса тока инжекции. Температура кюветы контролировалась в течение эксперимента с точностью $\pm 0.5\text{К}$ около среднего значения 295.9К, измерение давления производилось с помощью датчика давления. Спектры углекислого газа были записаны при давлениях 0.2 и 5 Торр. Кювета была заполнена углекислым газом, обогащенным ^{18}O , с химической чистотой 99.9% (Sigma-Aldrich). Относительные концентрации атомов кислорода в образце были определены с помощью масс-спектрометрии: ^{16}O : 47.3%; ^{17}O : 2.0%; ^{18}O : 50.7%. Относительные концентрации различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа представлены в таблице 2.3.1. Они были получены в результате расчета в предположении статистического распределения атомов кислорода в изотопических модификациях молекулы CO_2 .

Таблица 2.3.1 Относительная концентрация изотопических модификаций молекулы углекислого газа в образце, обогащённом кислородом ^{18}O

Изотоп	Концентрация (в %)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	22.15
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	1.87
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	47.48
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0.22
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	0.02
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.48
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	0.04
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	2.01
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	0.02
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	25.45
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	0.26

Справедливость этих расчетов была проверена с помощью интенсивностей 2925 линий изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и 662 линий изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, определенных на основе исследуемых

спектров. Используя найденные интенсивности линий этих изотопических модификаций и соответствующие им интенсивности, представленные в базе данных HITRAN [50], мы получили значение относительной концентрации 23.7% для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в сравнении с ее расчетным статистическим значением 22.15%, а для изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ значение относительной концентрации было найдено в хорошем согласии с его статистическим значением (отклонение менее 1%).

С помощью волномера, основанном на интерферометре Михельсона (Model 621-A NIR фирмы National Instruments), были измерены частоты излучения лазерных источников с точностью $1.3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Чувствительность измерений по коэффициенту поглощения варьировалась между 4×10^{-11} и $1 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Это продемонстрировано на рисунке 2.3.2, на котором показан участок спектра в области 6475 см^{-1} .

Калибровка была выполнена с помощью положений линий молекул CO_2 и H_2O , взятых из базы данных HITRAN [50]. Погрешность калибровки не превосходит $1 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

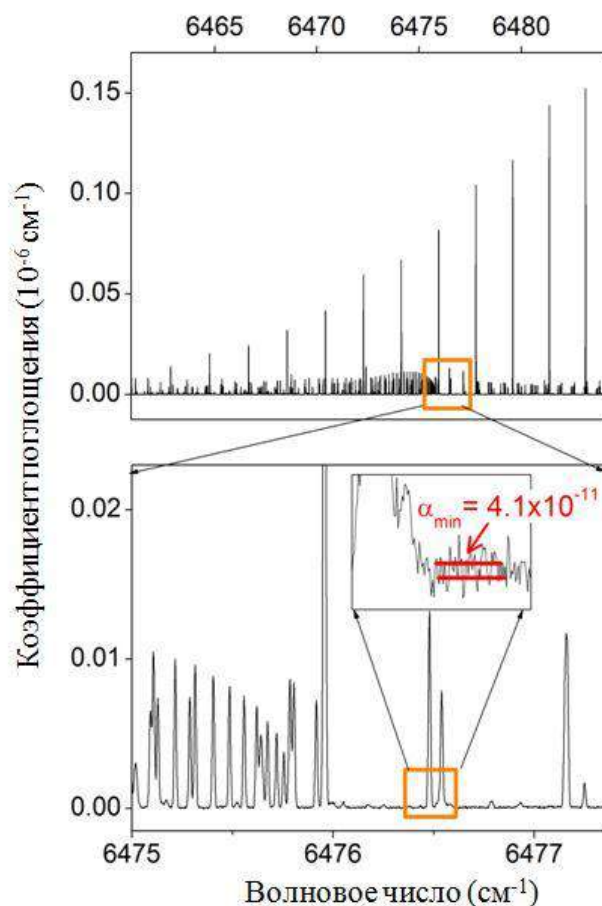


Рис. 2.3.2. Спектр углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 6475 см^{-1} ($P=0.20$ Торр). Чувствительность по коэффициенту поглощения составила значение порядка $4 \times 10^{-11}\text{ см}^{-1}$. На данном рисунке Q ветвь полосы 11122-00001 изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 6475.80 см^{-1} накладывается на P ветвь полосы 30011-00001 изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в области 6503.08 см^{-1} .

Измерения спектров поглощения углекислого газа в области $7909\text{-}8370\text{ см}^{-1}$ были выполнены с помощью спектрометра CRDS, который аналогичен спектрометру с перестраиваемыми диодными лазерами DFB. В качестве излучателя в спектрометре использовался лазер ECDL, который работает в режиме непрерывной перестройки. Перестройка генерации составляет 0.8 см^{-1} . Кювета была заполнена углекислым газом с химической чистотой 99.8% (Sigma-Aldrich). Температура варьировалась от 294.7 до 296.5 К . Спектры углекислого газа были записаны при давлениях 0.1 , 5 и 10 Торр в следующих спектральных областях: $8095\text{-}8342$, $7909\text{-}8335$ и $7911\text{-}8370\text{ см}^{-1}$, соответственно. Общая спектральная область составила $7909\text{-}8370\text{ см}^{-1}$ ($1.26\text{-}1.19\text{ мкм}$).

С помощью волномера типа Физо (High Finesse WSU7-IR, разрешение 5

МГц, 20 МГц точность около 10 часов) были измерены частоты излучения лазерных источников. Чувствительность измерений по коэффициенту поглощения варьировалась между 10^{-10} и 10^{-11} см^{-1} в зависимости от спектральной области (Рис.2.3.3).

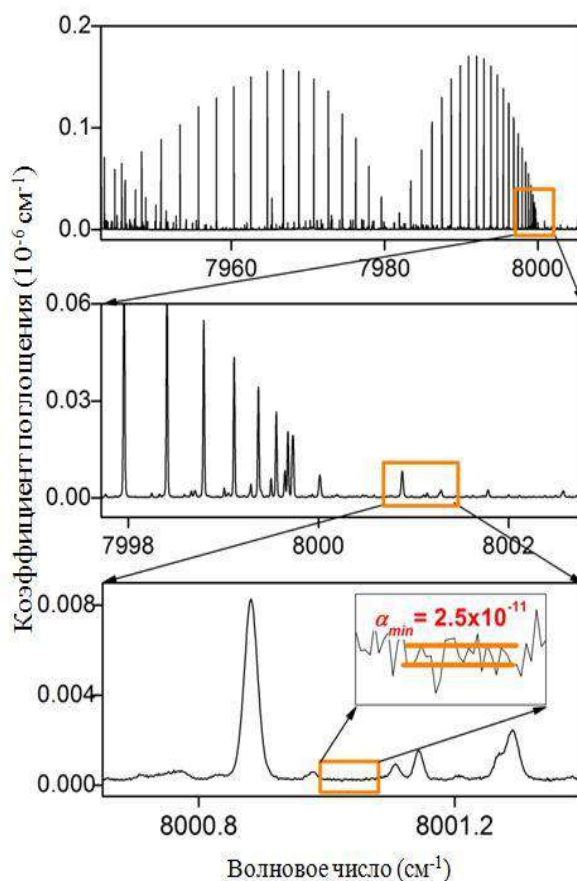


Рис. 2.3.3. Спектр углекислого газа в области 7981.18 см^{-1} ($P = 10$ Торр). Чувствительность по коэффициенту поглощения составила значение порядка $2.5 \times 10^{-11} \text{ см}^{-1}$.

Калибровка спектров была выполнена с помощью линий изотопической модификации $^{12}\text{CO}_2$ [50] в области выше 8130 см^{-1} при давлении 0.1 Торр. В области ниже 8130 см^{-1} были использованы линии воды [50].

Интенсивность колебательно-вращательной линии S_{ν_0} ($\text{см}/\text{молекула}$), имеющей центр ν_0 , была получена из интегрального коэффициента поглощения A_{ν_0} (см^{-2}):

$$A_{\nu_0}(T) = \int_{\text{line}} a_{\nu} d\nu = S_{\nu_0}(T)N, \quad (2.3.4)$$

где ν - это волновое число (в см^{-1}), α_ν - коэффициент поглощения (в см^{-1}), N - концентрация (в молекула/ см^3), полученная из измеренных значений давления (P) и температуры (T): $P = NkT$. ($k=1.38065 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана).

Нахождение параметров спектральных линий проводилось путем подгонки симулированного спектра к экспериментальному спектру с использованием контура Фойгта для спектральной линии. Подгонка осуществлялась с помощью метода наименьших квадратов. В большинстве случаев, доплеровская полуширина фиксировалась к её теоретическому значению. На рисунке 2.3.5. демонстрируется качество выполненной подгонки.

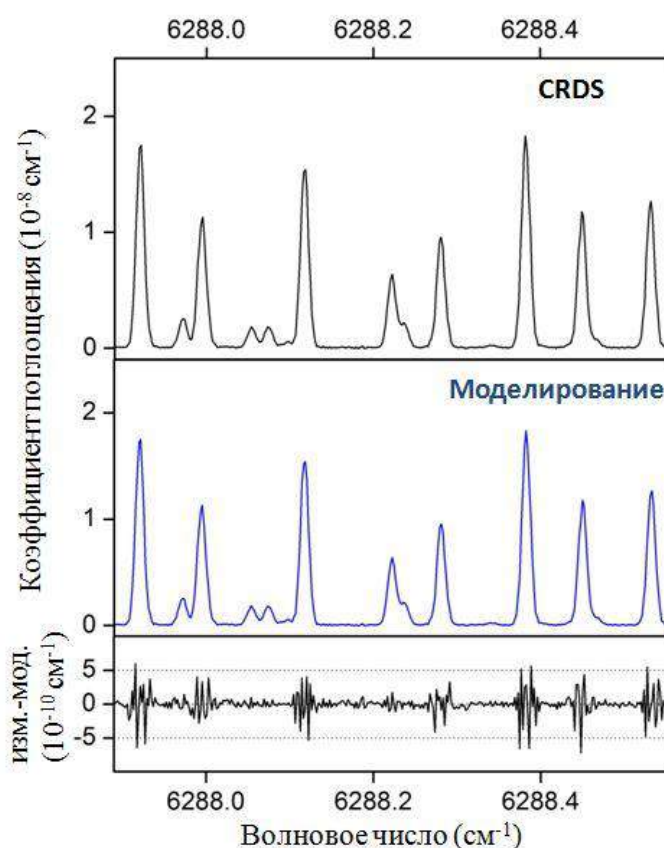


Рис. 2.3.5. Сравнение спектра углекислого газа ($P = 0.2$ Торр), обогащенного ^{18}O , в области 6288 см^{-1} со спектром, полученным в результате подгонки.

Полные списки спектральных линий были получены в результате объединения соответствующих списков спектра, записанных при давлениях 0.2 и 5 Торр в области $5851\text{-}6990 \text{ см}^{-1}$ (55 DFB диодных лазеров) и при 5 и 10 Торр в областях $7910.11\text{-}8339.15 \text{ см}^{-1}$ и $7909.66\text{-}8370.38 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Восемьдесят три линии полос 10031-00001 и 10032-00001 были насыщены в спектрах, записанных при давлениях 5 и 10 Торр в области $7909-8370\text{см}^{-1}$. Соответствующие положения и интенсивности линий были получены из спектра, записанного при давлении 0.1 Торр, в области $8095-8342\text{ см}^{-1}$. Затем параметры данных линий усреднялись. Усреднение было выполнено автоматически для линий, имеющих положения и интенсивности линий в согласии со значениями $1.5 \times 10^{-3}\text{ см}^{-1}$ и 10%, соответственно. В случае больших отклонений, ситуация анализировалась от линии к линии с помощью специальной программы, написанной на LABVIEW.

ГЛАВА 3. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, ОБОГАЩЕННОГО ^{18}O , В ОБЛАСТИ 5851-6990 cm^{-1}

В данной главе приводятся основные результаты анализа спектра поглощения углекислого газа, обогащенного ^{18}O , который был зарегистрирован в диапазоне 5851-6990 cm^{-1} (1.71-1.43 мкм) на CW-CRDS спектрометре.

Настоящая работа является первой работой по исследованию спектров поглощения молекулы углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 1.71-1.43 мкм. Ранее в литературе все работы по исследованию спектров поглощения углекислого газа с помощью CW-CRDS спектроскопии в области 1.71-1.26 мкм проводились либо с образцом, обогащенным ^{13}C [51-53], либо с естественным образцом углекислого газа [54-59].

Цель данной работы заключается в улучшении теоретического описания спектра поглощения углекислого газа в области 1.6 мкм с помощью увеличенного набора экспериментальных данных, необходимых для определения параметров эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента. Полученные результаты будут способствовать улучшению качества положений линий и интенсивностей в спектроскопических банках данных, таких как CDS и HITRAN.

Основные задачи настоящего исследования сформулированы следующим образом: (i) выполнить полную идентификацию спектра поглощения углекислого газа, обогащенного кислородом ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} для того, чтобы получить более полные экспериментальные списки положений и интенсивностей линий для глобального моделирования, (ii) провести моделирование центров и интенсивностей спектральных линий в рамках метода эффективных операторов.

Описание экспериментальной части данной работы и метод обработки данных представлены в параграфе 2.3 настоящей диссертации. Колебательно-вращательная идентификация спектра поглощения углекислого газа и сравнение с предсказаниями, выполненными в рамках метода эффективных операторов, представлены в параграфе 3.1. Параграф 3.2 посвящен получению

спектроскопических констант для девяти изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Колебательно-вращательные возмущения, идентифицированные в данной работе, описаны в параграфе 3.3. Сравнение данных, полученных в этой работе, с данными из литературы приведены в параграфе 3.4. Результаты глобальной подгонки измеренных положений и интенсивностей линий даны в параграфах 3.5 и 3.6, а сравнение полученных экспериментальных данных с данными из баз данных CDS и HITRAN в параграфе 3.7. Обсуждения и выводы представлены в параграфе 3.8.

3.1. Колебательно-вращательная идентификация спектра

В результате идентификации спектра поглощения в области 5851-6990 см^{-1} было получено 19526 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 301 колебательной полосе 11 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (626,636,828,838,727,628,638,627,728,637 и 738). В скобках приведены номера изотопов в соответствии с соглашением, принятым в базе данных HITRAN [50]. Среди 12 стабильных изотопов углекислого газа только $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$ изотопическая модификация не дает вклада в спектр. Общее количество идентифицированных линий составило величину 21823, из которых 1350 линий принадлежат молекулам CH_4 , HCN , CO и H_2O и их изотопическим модификациям.

На рисунке 3.1.1 представлен спектр поглощения углекислого газа, обогащенного ^{18}O , записанный при давлении 5.0 Торр в области 6061 см^{-1} . Как видно из этого рисунка, средняя плотность переходов на 1 см^{-1} составляет около 17 линий, которые принадлежат 7 изотопическим модификациям молекулы углекислого газа.

Около 4 % линий (947 переходов) не были идентифицированы. Отметим, что большинство из них являются очень слабыми (интенсивности 10^{-29} - 10^{-30} $\text{см}/\text{молекулу}$).

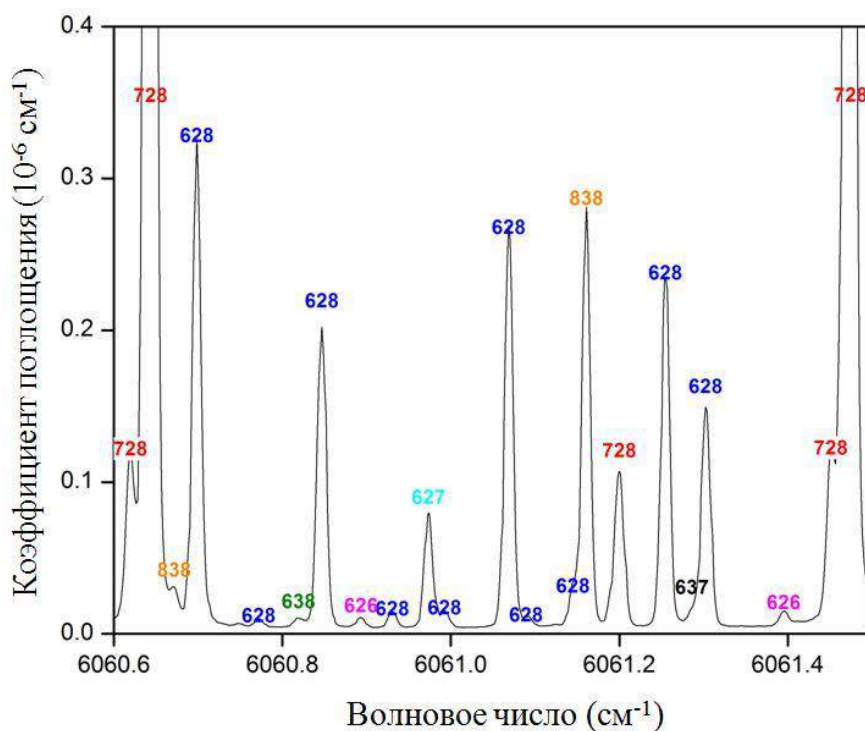


Рис. 3.1.1. Спектр поглощения углекислого газа, обогащенный ^{18}O , записан при давлении 5.0 Торр в области 6061 см^{-1} . На данном спектре показаны линии, соответствующие семи изотопическим модификациям молекулы углекислого газа.

Идентификация была проведена на основе предсказаний, выполненных с помощью эффективных гамильтонианов, для каждой изотопической модификации молекулы углекислого газа [33, 34, 39]. Матрица эффективного гамильтониана в базисе собственных функций оператора энергии гармонических осцилляторов и жесткого симметричного волчка в случае молекулы углекислого газа является блочно-диагональной вследствие полиадной структуры колебательных состояний, которая возникает из-за наличия приближенных соотношений между гармоническими частотами молекулы $\omega_1 \approx 2\omega_2$ и $\omega_3 \approx 3\omega_2$. Каждая полиада нумеруется целым неотрицательным числом $P=2V_1+V_2+3V_3$ (где V_i – колебательные квантовые числа). Колебательные состояния данной полиады связаны с помощью ангармонических и кориолисовых резонансных взаимодействий. Параметры диагональных и недиагональных матричных элементов были подогнаны к набору экспериментальных положений линий, доступных из литературы.

Параметры эффективных гамильтонианов опубликованы в следующих работах: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [54], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [49], $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [60], $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [61], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [51], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [40], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [51,40], $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [62].

Интенсивности линий для полос серии $\Delta P=9$ были предсказаны, используя набор параметров для основной изотопической модификации [37,56]. Параметры эффективного дипольного момента для полос серии $\Delta P=10$ были определены в работе [58]. Чтобы идентифицировать колебательные полосы серии $\Delta P=8$ для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ изотопических модификаций, были использованы вычисленные относительные интенсивности.

Отметим, что в исследованный в данной работе диапазон попадают полосы трех серий переходов $\Delta P=8, 9$ и 10 .

Идентификация спектра была выполнена с помощью программы ASSIGNMENT, созданной в г. Гренобль, Франция. Эта программа основана на нахождении соответствий между экспериментальным и предсказанным списком линий для каждой изотопической модификации молекулы CO_2 .

Число переходов и полос, идентифицированных в области $5850\text{--}7000\text{ см}^{-1}$, для каждой из 11 изотопических модификаций молекулы CO_2 представлены в таблице 3.1.2. Упорядочение изотопических модификаций проведено в соответствии с их распространенностью в атмосфере Земли. Концентрации этих молекул в образце, обогащенном ^{18}O , представлены в таблице 2.3.1 (параграф 2.3).

Как уже отмечено выше, 1350 линий принадлежат примесям: метану CH_4 , монооксиду углерода CO , воде H_2O и их изотопическим модификациям, а также цианистому водороду HCN . Они были идентифицированы в результате их сравнения с данными из работ [50,63]. Концентрации соответствующих молекул были определены из соотношения, полученного в результате деления интегрального коэффициента поглощения на значение интенсивности из базы данных HITRAN [50]. Относительную концентрацию цианистого водорода HCN не удалось определить, так как отсутствуют соответствующие линии в базе данных HITRAN. Общая концентрация примесей составляет величину

порядка 0.1%. Обнаруженные примеси с соответствующим числом линий и их относительными концентрациями представлены в Таблице 3.1.3.

Таблица 3.1.2. Число идентифицированных переходов и полос в области 5850-7000 см⁻¹.

Изотоп	Число переходов	Число полос
¹² C ¹⁶ O ₂	2925	64
¹³ C ¹⁶ O ₂	662	17
¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O	6452	71
¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O	1759	24
¹⁶ O ¹³ C ¹⁸ O	1375	15
¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O	335	5
¹² C ¹⁸ O ₂	2870	59
¹⁷ O ¹² C ¹⁸ O	1786	24
¹² C ¹⁷ O ₂	551	7
¹³ C ¹⁸ O ₂	538	11
¹⁷ O ¹³ C ¹⁸ O	273	4

Таблица 3.1.3. Примеси, идентифицированные в исследуемом образце углекислого газа, обогащенном ¹⁸O.

Примеси	Число переходов	Относительная концентрация (×10 ⁻⁴)
Окись углерода		
¹² C ¹⁶ O	23	1.5
¹² C ¹⁷ O	15	0.07
¹² C ¹⁸ O	32	3.3
Вода		
H ₂ ¹⁶ O	789	2-10
H ₂ ¹⁸ O	200	0.1-0.5
H ₂ ¹⁷ O	29	~10 ⁻²
HD ¹⁶ O	217	~1
Метан		
¹² CH ₄	26	1.6
¹² CH ₃ D	22	0.9

На рисунках 3.1.4. и 3.1.5. дано сравнение измеренных и предсказанных спектров в области 5850-7000 см⁻¹ для следующих изотопических модификаций углекислого газа: ¹²C¹⁸O₂, ¹³C¹⁸O₂, ¹²C¹⁷O₂, ¹⁶O¹³C¹⁸O, ¹⁶O¹²C¹⁷O, ¹⁷O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁷O и ¹⁷O¹³C¹⁸O.

Экспериментальные списки линий для 9 изотопических модификаций молекулы углекислого газа представлены как дополнительные материалы в работах [7-9]. Они включают колебательно-вращательную идентификацию, положения и интенсивности линий, вычисленные после новой подгонки параметров эффективного гамильтониана и оператора эффективного дипольного момента (смотри параграфы 3.5 и 3.6).

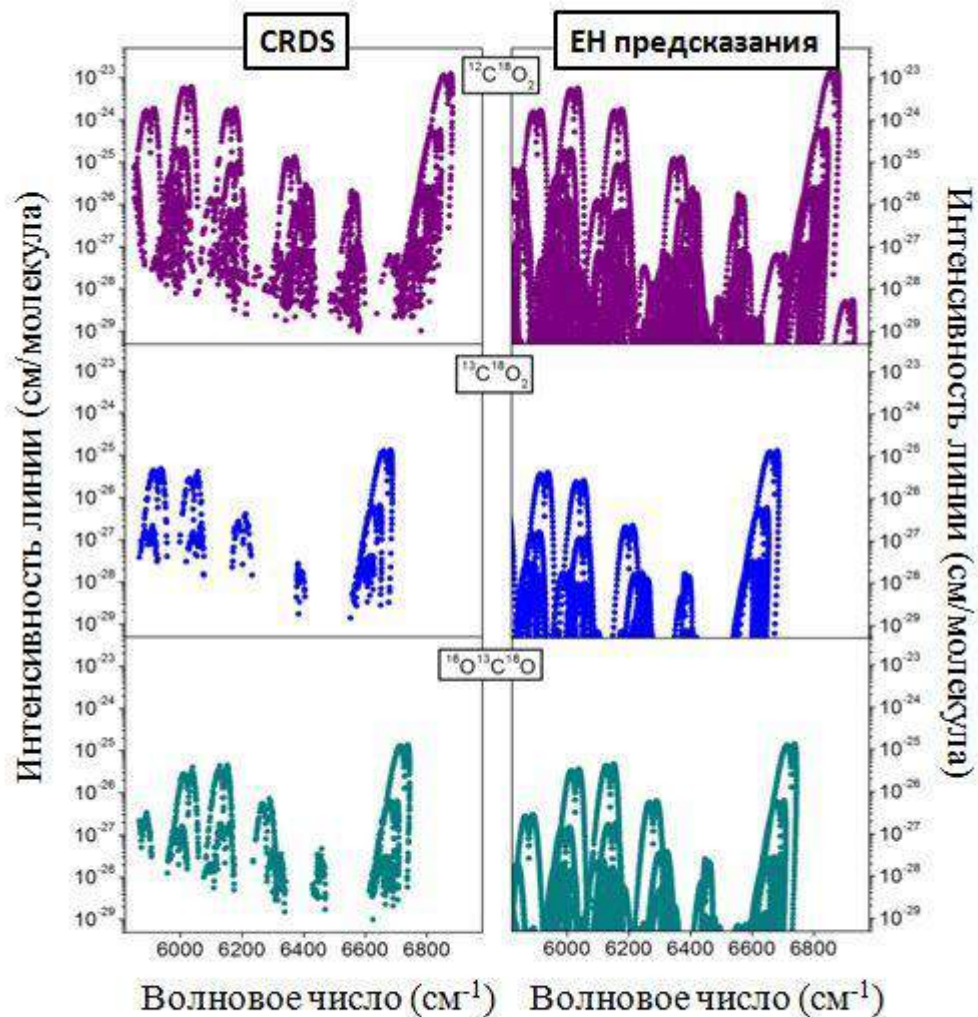


Рис. 3.1.4. Сравнение измеренных и предсказанных спектров в области $5850\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ углекислого газа. Левая панель: экспериментальные спектры. Правая панель: спектры, предсказанные в рамках метода эффективных операторов. Интенсивности линий соответствуют следующим относительным концентрациям: 25.45%, 0.26% и 0.48% для $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ молекул, соответственно.

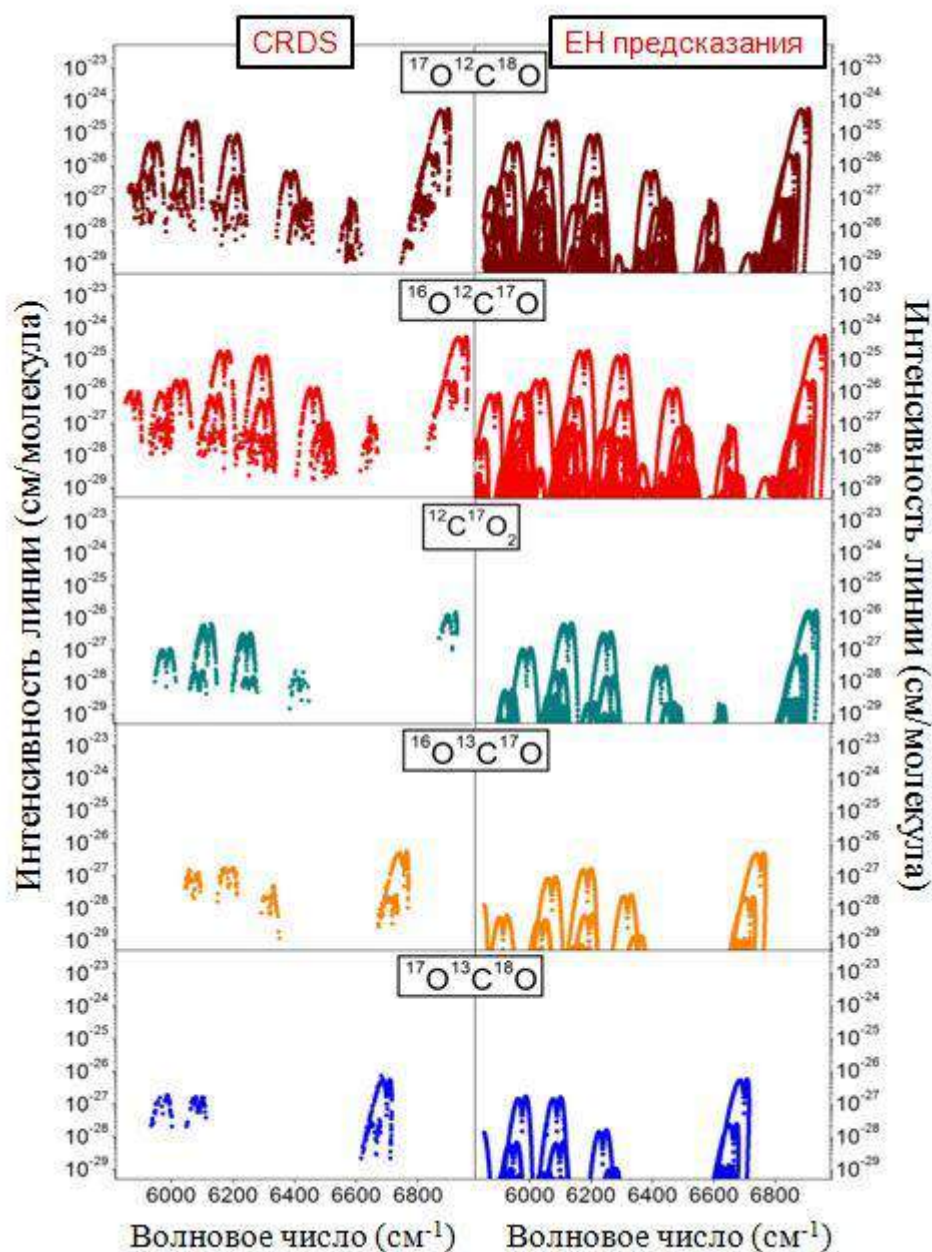


Рис. 3.1.5. Сравнение измеренных и предсказанных спектров в области 5850-7000 см^{-1} для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ углекислого газа. Левая панель: экспериментальные спектры. Правая панель: спектры, предсказанные в рамках метода эффективных операторов. Интенсивности линий соответствуют следующим относительным концентрациям: 0.04%, 1.87%, 2.01%, 0.02% и 0.02% для $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ молекул, соответственно.

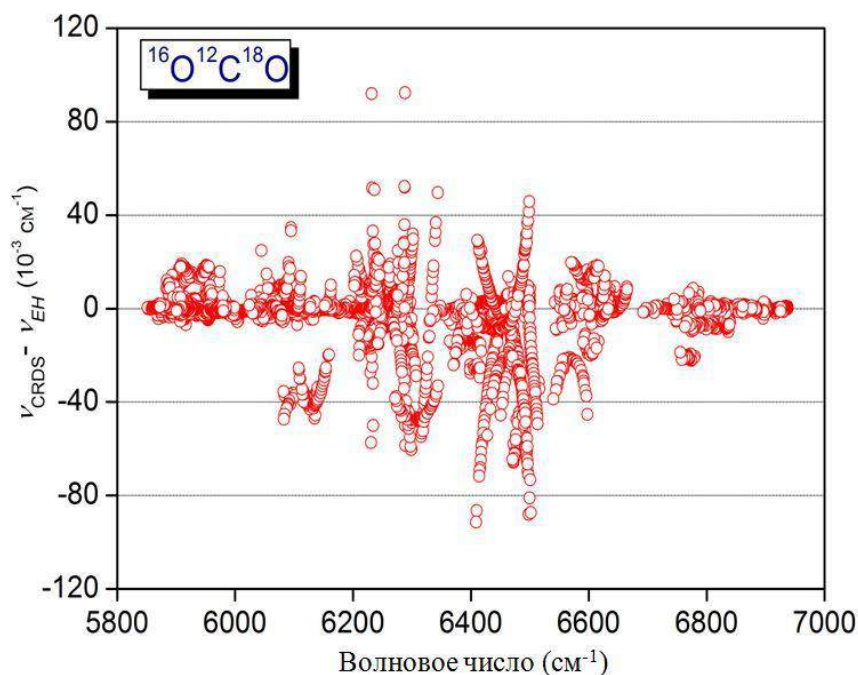


Рис. 3.1.6. Невязки между положениями линий для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, измеренные с помощью CRDS спектрометра в области $5850 - 7000 \text{ см}^{-1}$, и их значения, предсказанными с помощью эффективного гамильтониана [40].

На рисунке 3.1.6. представлены невязки ($v_{\text{obs}} - v_{\text{EH}}$) для линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Предсказанные значения были получены с помощью эффективного гамильтониана [40]. Среднее и среднеквадратическое (rms) значения ($v_{\text{obs}} - v_{\text{EH}}$) отклонений составляют -2.9×10^{-3} и $12.3 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, соответственно, но некоторые отклонения достигают значений больше чем 0.05 см^{-1} .

3.2. Определение спектроскопических констант

Большое число новых измеренных данных делают актуальным проведение новой подгонки спектроскопических параметров для колебательно-вращательных полос в спектральной области $5851 - 6990 \text{ см}^{-1}$.

Если колебательное состояние может быть рассмотрено как изолированное, то выражение для колебательно-вращательных уровней энергии может быть записано как:

$$F_v(J) = G_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \quad (3.2.1)$$

где G_v – колебательная энергия, B_v – вращательная константа, D_v и H_v – константы центробежного искажения, J – квантовое число полного углового момента.

Спектроскопические константы 211 колебательно-вращательных полос были подогнаны к измеренным положениям линий для девяти изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. В подгонку не были включены 64 полосы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и 17 полос $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, так как соответствующие спектроскопические параметры были получены ранее в работах [54-56].

В случае горячих полос, различные наборы спектроскопических параметров были подогнаны для e и f подуровней. В случае верхних состояний, наблюдающихся через различные полосы и ветви, глобальная подгонка была выполнена для того, чтобы получить уникальные наборы параметров для каждого верхнего состояния. Отметим, что 110 верхних колебательных состояний для девяти изотопических модификаций молекулы углекислого газа были впервые обнаружены в настоящем анализе.

Вращательные константы нижнего состояния фиксировались к их литературным значениям: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [64], $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [65], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [64, 66], $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [67, 68], $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [69]. В случае, отсутствия некоторых констант нижнего состояния в литературе для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, эти константы были получены в результате глобальной подгонки верхних и нижних состояний.

Отметим, что 31 линия полосы $3\nu_3$, расположенной в области 6922.2 см^{-1} , для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ была насыщена даже в спектре, записанном при давлении 0.2 Торр, и не могла быть использована для точного определения их положений. Для этих сильных линий были использованы их центры, представленные в базе данных HITRAN [50].

Кроме того, для полос изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ с нижним состоянием 01101 были отмечены значительные отклонения между экспериментальными значениями комбинационных разностей и вычисленными

значениями, представленными в работе [64], что указывает на то, что точность констант для нижнего состояния 01101 в работе [64] не достаточна, чтобы восстановить наши положения линий. Следовательно, константы нижнего состояния 01101 для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ нами также подгонялись. Полученные в данной работе вращательные константы и константы центробежного искажения для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ близки к тем, которые были получены из спектров излучения высокого разрешения в области 4.5 мкм [70].

В случае горячей полосы 03331-03301 для изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, только несколько линий были измерены в области 5851-6990 cm^{-1} , что не дало возможность сделать подгонку верхних состояний для этой полосы. В таблице 6 (Приложение 1) представлены константы нижнего состояния 03301, полученные с помощью глобального эффективного гамильтониана.

Константы верхних состояний, полученные в результате их подгонки к измеренным положениям линий для девяти изотопических модификаций молекулы углекислого газа, представлены в таблицах 1-9 (Приложение 1). Литературные и подогнанные значения констант нижнего состояния даны в верхней части этих таблиц. Результаты сгруппированы согласно полиадному квантовому числу верхних состояний и упорядочены согласно значению энергии для верхнего колебательного состояния. Типичное значение *RMS* разностей ($v_{\text{obs}} - v_{\text{fit}}$) составляет $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, которое согласуется с экспериментальной точностью положений линий ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Списки измеренных положений линий с идентификацией и значениями ($v_{\text{obs}} - v_{\text{fit}}$) представлены в дополнительных материалах в работах [7-9]. Эти файлы включают для каждой полосы: подогнанные спектроскопические параметры верхнего состояния с соответствующими ошибками (в % и в cm^{-1}), параметры нижнего состояния, фиксированные к литературным значениям, и значения *RMS* вместе с наблюдаемыми и вычисленными значениями положений линий.

Отметим, что вычисленные значения положений линий в этих файлах определены с помощью новых наборов параметров эффективного

гамильтониана, полученных в настоящей работе [7-9].

Недостатком формулы 3.2.1. является то, что она справедлива только для случая отсутствия резонансных взаимодействий и не дает возможности описать полосы, которые вовлечены в локальные резонансы. Примеры таких полос, измеренных в области 5851-6990 см^{-1} , приведены в разделе 3.3. настоящей диссертации.

3.3. Колебательно-вращательные возмущения

Известно, что полосы углекислого газа могут быть возмущены ангармоническими и кориолисовыми резонансными взаимодействиями, которые приводят к появлению экстремальных линий в спектре. Ангармоническим называется резонансное взаимодействие колебательно-вращательных уровней, относящихся к двум колебательным состояниям одинаковой симметрии, которое обусловлено ангармоничностью потенциальной энергии молекулы. Кориолисовым называется резонансное взаимодействие колебательно-вращательных уровней, относящихся к двум колебательным состояниям разной симметрии, которое обусловлено кориолисовой частью колебательно-вращательного гамильтониана молекулы.

Три типа внутриволиадных резонансных взаимодействий включены в модель эффективного гамильтониана: ангармоническое, ангармоническое $+l$ -типа и взаимодействие Кориолиса. Возмущения могут проявляться различными способами от сглаженного и едва обнаруживаемого сдвига до сильных возмущений и появления экстремальных линий. Сглаженные возмущения допускают подгонку спектроскопических параметров, используя выражение 3.2.1 (параграф 3.2), но полученные спектроскопические параметры эффективны и могут иметь плохие экстраполяционные свойства.

В Таблице 3.3.1 представлены полосы, которые были возмущены посредством резонансных взаимодействий для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5851-6990 см^{-1} .

Таблица 3.3.1. Резонансные взаимодействия для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области $5851\text{--}6990\text{ см}^{-1}$.

Изотоп	Возмущенная полоса	Центр (см^{-1})	Возмущ. сост-е	Механизм взаимодействия	$J_{\text{пересеч}}^a$
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	31114e-01101e	5935.33	50003e	Взаимодействие Кориолиса ($P=10$)	33
	31114e-00001e	6597.70	50003e		33
	31112e-01101e	6265.2	51105e	Ангармоническое взаимодействие ($P=10 \leftrightarrow P=11$)	35
	31112f-01101f	6265.2	51105f		38
32211e-02201e	6485.21	21122e	Взаимодействие Кориолиса ($P=11$)	16	
32211f-02201f	6485.21	21122f		18	
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	22213e-00001e	5949.032	33302e	Взаимодействие Кориолиса ($P=9$)	35
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	31113e-01101e	5899.833	42202e	Взаимодействие Кориолиса ($P=10$)	Сглаженное Сглаженное
	31113f-01101f	5899.832	42202f		
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	30012e-00001e	6140.123	33301e	Взаимодействие Кориолиса + l -типа ($P=9$)	58
	31113e-01101e	5995.985	51106e	Ангармоническое взаимодействие ($P=10 \leftrightarrow P=11$)	33
	31113f-01101f	5995.985	51106f		30
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	11121e-00001e	6646.9386	31114e	Ангармоническое взаимодействие ($P=9 \leftrightarrow P=10$)	39
	11121f-00001e	6646.9396	31114f		36
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	30013e-00001e	6073.7612	50006e	Ангармоническое взаимодействие ($P=9 \leftrightarrow P=10$)	33

Примечание

^a Значение квантового числа полного углового момента, при котором происходит пересечение уровней энергии.

На основе предсказаний модели эффективного гамильтониана из 71 полосы, идентифицированной для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, были обнаружены три важных возмущения:

(i) Состояния 31114e и 50003e полиады $P=10$ возмущены посредством взаимодействия Кориолиса и вращательная структура полос 31114e-01101e, 50003e-00001e и 50003e-01101e возмущена для значений J около 34. На рисунке 3.3.2 показано влияние этого взаимодействия на поведение интенсивностей вращательных линий в полосе 31114e-01101e и появление полосы 50003e-01101e в результате переноса интенсивности.

(ii) Другое Кориолисово взаимодействие наблюдается между состояниями 32211 и 21122 полиады $P=11$ с энергиями пересечения для J равных 16 и 18 для e и f подуровней, соответственно. Горячая полоса 32211-02201 сильно возмущена и несколько линий полосы 21122-02201 наблюдались в результате переноса интенсивностей.

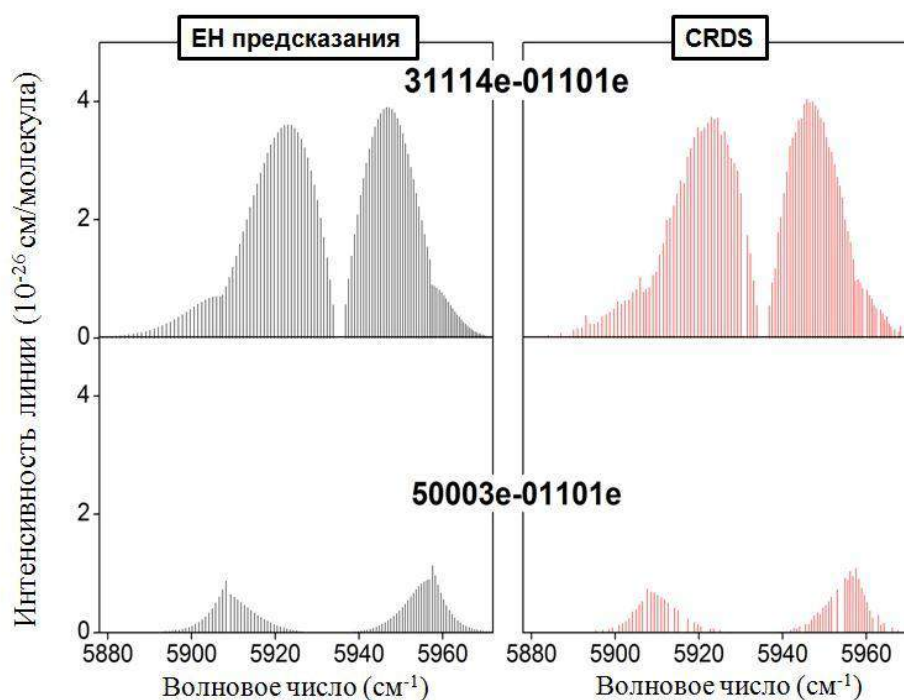


Рис. 3.3.2. Взаимодействие Кориолиса между состояниями 31114 ($P=10$) и 50003 ($P=10$) для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, наблюдающейся посредством горячей полосы 31114-01101 и 50003-01101. На левой панели представлен спектр, предсказанный с помощью метода эффективных операторов, а на правой панели представлены линии, измеренные с помощью CRDS спектрометра.

(iii) Наиболее значительным возмущением, которое удалось идентифицировать в области $5850\text{--}7000\text{ см}^{-1}$, является возмущение уровней 31112 состояния ($P=10$), наблюдаемого посредством горячей полосы 31112-01101. Это возмущение было идентифицировано в работе [56] вследствие межполидного ангармонического взаимодействия ($\Delta V_1=2$, $\Delta V_3=-1$) с состоянием 51105 ($P=11$). Это возмущение самый яркий пример межполидного резонансного взаимодействия для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ молекулы углекислого газа.

При анализе горячей полосы 31112-01101 нам удалось идентифицировать несколько экстр линий горячей полосы 51105-01101 около значений J равных 38 и 35 для e и f подуровней, соответственно. Используя соотношения комбинационных разностей, восемь и семь экстр линий были идентифицированы для e и f подуровней, соответственно (смотри рисунок 3.3.3). В случае, двух систем взаимодействующих уровней между яркими

(31112) и темными (51105) состояниями, возможно, определить для каждого значения J невозмущенные значения уровней энергии взаимодействующих состояний и матричный элемент ангармонического взаимодействия из измеренных значений частот взаимодействующих дуплетов и их относительной интенсивности [71]. Используя различные экстремальные линии, были получены значения $0.123(19)$ и $0.125(15)$ см^{-1} для параметра ангармонического взаимодействия (31112)-(51105) в случае e и f подуровней, соответственно.

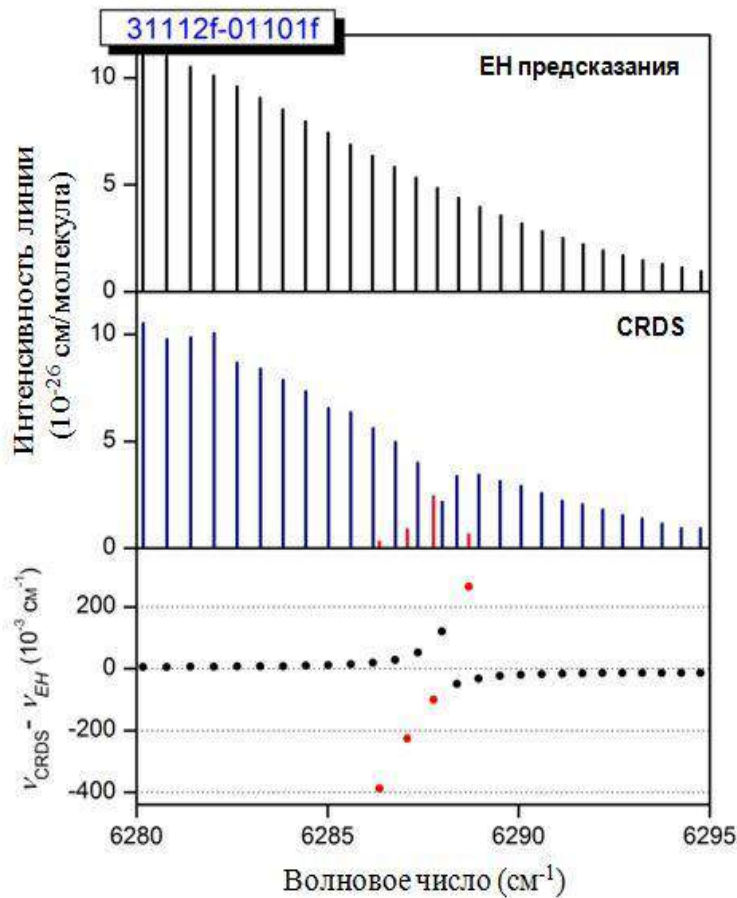


Рис. 3.3.3. Межполиадное ангармоническое взаимодействие между состояниями 31112 ($P=10$) и 51105 ($P=11$) изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, наблюдающееся посредством горячей полосы 31112-01101.

Верхняя панель: Спектр в области R ветви для горячей полосы 31112-01101, предсказанной с помощью метода эффективных операторов.

Средняя панель: Список линий CRDS, показывающий четыре экстремальные линии (красные стикеры) для полосы 51105-01101.

Нижняя панель: Невязки между экспериментальными и предсказанными значениями положений линий для полосы 31112-01101. Для четырех экстремальных линий $R(J)$ полосы 51105-01101, отклонения вычислены от значений центров соответствующих линий полосы 31112-01101.

Отметим, что несколько примеров резонансных взаимодействий были найдены ранее для других несимметричных изотопических модификаций углекислого газа: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [51, 53], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [51], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [72].

Было установлено, что внутриволиадное взаимодействие Кориолиса возмущает колебательные состояния 22213 и 31113 изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (смотри таблицу 3.3.1). Для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ наблюдались две полосы, которые возмущены посредством ангармонического взаимодействия и Кориолисова+l-типа взаимодействия. Эти полосы были уже идентифицированы в работе [54]. В частности, состояние 31113 ($P=10$) изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ возмущено посредством ангармонического взаимодействия состоянием 51106, принадлежащим полиаде $P=11$. На рисунке 3.3.4 показано, что отклонения между предсказаниями эффективного гамильтониана и измеренными положениями линий могут достигать 0.05 см^{-1} вблизи уровней пересечения.

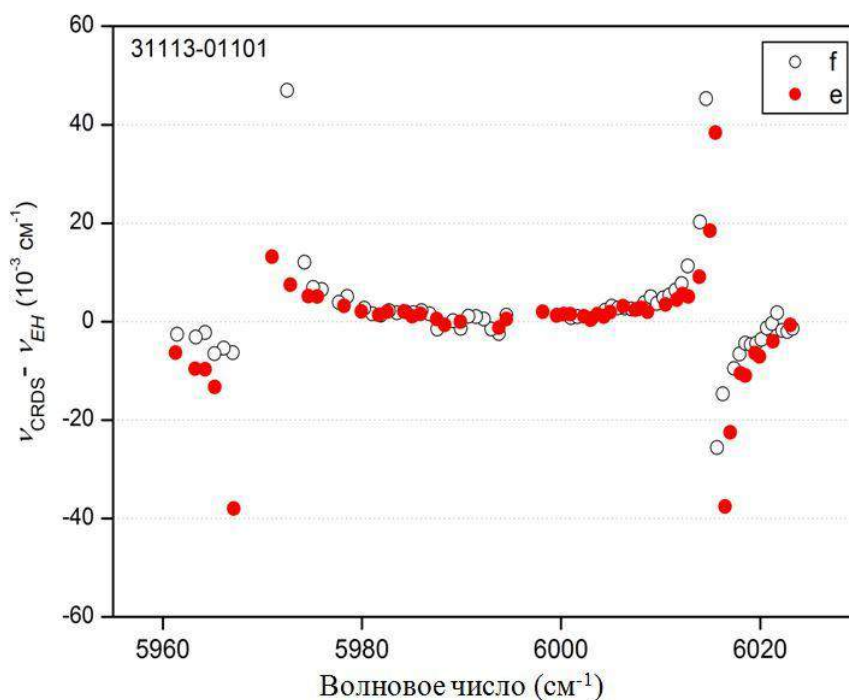


Рис. 3.3.4. Невязки между измеренными и предсказанными положениями линий для горячей полосы 31113-01101 изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, возмущенной посредством межполиадного ангармонического резонансного взаимодействия между состояниями 31113 ($P=10$) и 51106 ($P=11$).

Межполиадные ангармонические резонансные взаимодействия

наблюдались также для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Межполиадное ангармоническое резонансное взаимодействие между колебательными состояниями 30013 и 50006 изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ было уже обсуждено в работе [72].

3.4. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными, представленными в литературе

В данном параграфе представлены результаты сравнения полученных экспериментальных данных с данными из литературы.

В сумме, 19526 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 301 колебательной полосе 11 изотопических модификаций молекулы углекислого газа, были идентифицированы в области $5851\text{-}6990\text{ см}^{-1}$. В таблице 3.4.1 представлено сравнение числа полос и переходов для 9 изотопических модификаций, полученных в этой работе с теми, что опубликованы в литературе. Мы не представляем сравнение для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, поскольку все идентифицированные в данной работе линии ранее уже наблюдались в спектрах образцов с естественным содержанием изотопов и образцов, обогащенных ^{13}C [52, 54-56]. На основе предсказаний с помощью моделей эффективных гамильтонианов были идентифицированы 2965 и 662 перехода в области $5850\text{-}7000\text{ см}^{-1}$, соответствующие 64 и 177 полосам, для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, соответственно.

Наибольшая концентрация в образце, обогащенном ^{18}O , наблюдалась для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (смотри таблицу 2.3.1). Для этой молекулы в спектре CRDS было идентифицировано 6467 перехода, которые соответствуют 71 колебательно-вращательной полосе. Полученный экспериментальный список линий вместе с предыдущими измерениями, выполненными с помощью Фурье спектроскопии [72-74] и CW-CRDS спектроскопии с естественным содержанием углекислого газа в образце [56], представлены на рисунке 3.4.2. Предыдущие Фурье измерения включают три полосы, зарегистрированные Тотом и др. [73], и 12 полос, зарегистрированных

Вангом и др. [74]. В действительности, наиболее полный набор измерений для изотопической модификации углекислого газа $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в этой области (25 полос) был получен в CRDS исследованиях с естественным содержанием углекислого газа в образце, выполненных Переваловым и др. [56].

В таблице 3.4.1 представлены результаты для числа полос и переходов для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, полученные в этой работе и большинстве предыдущих исследований, включая анализ спектра Венеры [75]. В настоящей работе число переходов было увеличено в три раза для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ по сравнению с предыдущими измерениями [56, 72-75].

Отметим, что наблюдаемые полосы для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (смотри Таблицу 1 в Приложении 1), которые принадлежат сериям $\Delta P= 8, 9$ и 10 включают большое число горячих полос, дающих доступ к полиадам вплоть до $P = 13$.

Таблица 3.4.1 Сравнение числа переходов и полос в области 5851-6990 см^{-1} для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, полученных в литературе и в настоящей работе.

Изотоп	Предыдущие работы/эта работа	Техника ^a /образец	Число переходов	Число полос
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628)	Мандин [75]	FTS/Венера	601	8
	Тот и др. [73]	FTS/ ^{18}O	179	3
	Люлин и др. [72]	FTS/ ^{17}O и ^{18}O	268	4
	Ванг и др. [74]	FTS/ ^{18}O	1259	12
	Перевалов и др. [56]	CW-CRDS/натуральный	1922	25
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	6467	71
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (828)	Люлин и др. [72]	FTS/ ^{17}O и ^{18}O	71	2
	Тот и др. [73]	FTS/ ^{18}O	203	5
	Ванг и др. [74]	FTS/ ^{18}O	799	11
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	2870	59
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (838)	Перевалов и др. [53]	CW-CRDS / ^{13}C	170	4
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	538	11
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638)	Мандин[75]	FTS/Венера	28	1
	Перевалов и др. [53, 55]	CW-CRDS/ ^{13}C	1162	38
	Динг и др. [76]	FTS/ ^{13}C и ^{18}O	316	4
	Динг и др. [49]	CW-CRDS/ ^{13}C	1208	13
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	1375	15
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627)	Люлин и др. [72]	FTS/ ^{17}O и ^{18}O	731	8
	Перевалов и др.[56]	CW-CRDS/ натуральный	767	11
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	1759	24
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (728)	Вэнэвайк и др. [77,79]	OPO-Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	261	4
	Люлин и др.[73]	FTS/ ^{17}O и ^{18}O	314	4
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	1786	24
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637)	Перевалов и др.[51]	CW-CRDS/ натуральный и ^{13}C	115	2
	Перевалов и др.[53]	CW-CRDS/ ^{13}C	404	11
	Динг и др.[49]	CW-CRDS/ ^{13}C	266	3
	Перевалов и др.[55]	CW-CRDS/натуральный и ^{13}C	249	3
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	335	5
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (738)	Перевалов и др.[53]	CW-CRDS/ ^{13}C	130	3
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	273	4
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (727)	Люлин и др.[72]	FTS/ ^{17}O и ^{18}O	621	7
	Вэнэвайк и др. [77,79]	OPO-Femto-FT-CEAS/ ^{17}O	398	4
	Настоящая работа	CW-CRDS/^{18}O	551	7

Примечания

^a FTS — Фурье спектроскопия;

CW-CRDS — Абсорбционная спектроскопия затухания излучения в резонаторе;

OPO-Femto-FT-CEAS – Спектроскопия резонаторного увеличения поглощения с использованием фемтосекундных лазеров.

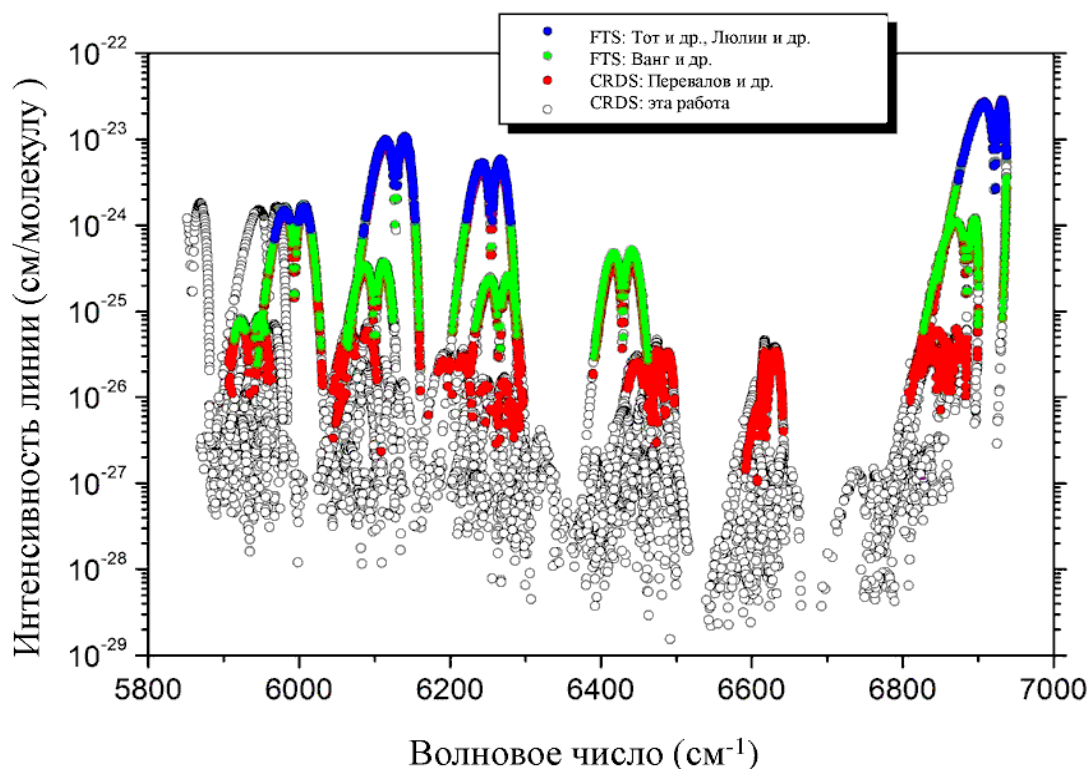


Рис. 3.4.2. Обзор измерений для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области $5850\text{-}7000\text{ см}^{-1}$. Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье спектрометра с образцом, обогащенным ^{18}O (голубые и зеленые кружки) [72-74], и CW-CRDS спектрометра с естественным содержанием углекислого газа в образце (красные кружки) [56] перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (открытые кружки, черный).

Для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ были проидентифицированы 2870 переходов, принадлежащие 59 полосам, в области $5851\text{-}6990\text{ см}^{-1}$. Общий список линий показан на рисунке 3.4.3 в сравнении с предыдущими измерениями, полученными с помощью Фурье спектроскопии с образцом, обогащенным ^{18}O [72-74]. Предыдущие Фурье исследования включают пять полос, полученных Тотом и др. [73] в национальной солнечной обсерватории Китт Пик, используя 385 метровую длину оптического пути и образец, обогащенный ^{18}O . Наиболее полные исследования были проведены Вангом и др. [74], который обнаружил 11 полос (799 переходов) для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Отметим, что наблюдаемые полосы серии $\Delta P=9$ (смотри Таблицу 2 в Приложении 1) включают большое число горячих полос, дающих доступ к верхним уровням, принадлежащим к полиаде $P=13$.

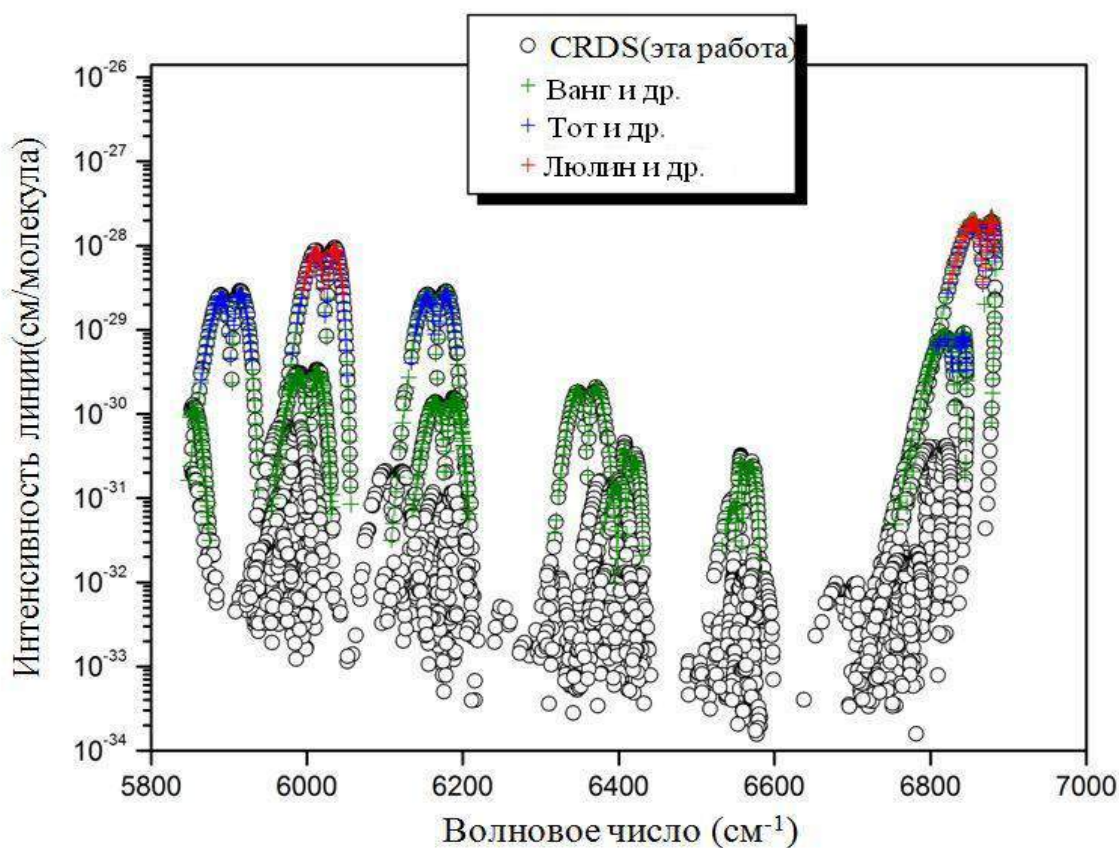


Рис. 3.4.3. Обзор измерений для $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ между 5850 и 7000 см^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье спектроскопии [72-74], отмечены крестами и перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (черные открытые кружки). Интенсивности линий изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ даны для её естественной концентрации (3.96×10^{-6}).

В случае изотопической модификации $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ были идентифицированы 538 перехода, принадлежащие 11 полосам (Рис. 3.4.4). Предыдущие исследования в этой области ограничены четырьмя полосами, обнаруженными в спектре CW-CRDS, с образцом, обогащенным ^{13}C [56]. Верхнее состояние 00031 также наблюдалось в спектре излучения высокого разрешения в области 4.5 мкм [70].

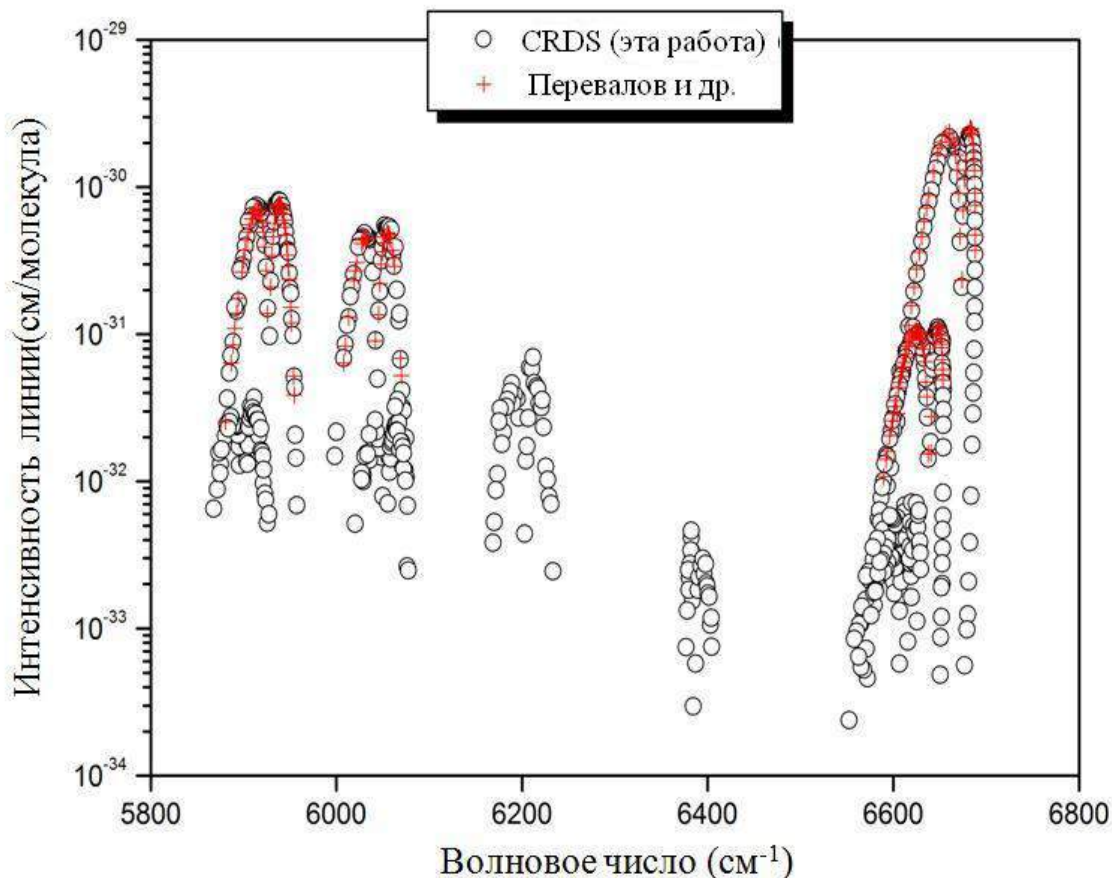


Рис. 3.4.4. Обзор измерений для $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ между 5850 и 7000 cm^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью CW-CRDS спектромера с обогащенным ^{13}C образцом [53], отмечены красными крестами и перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (черные открытые кружки). Интенсивности линий даны для естественной концентрации изотопической модификации $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ (4.44×10^{-8}).

В случае изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ были идентифицированы 1375 переходов в области 5850-7000 cm^{-1} , которые соответствуют 15 полосам. Относительная концентрация этой изотопической модификации была намного меньше в настоящем исследовании, чем в других работах, проведенных с помощью Фурье спектроскопии [75,76] или анализа CW-CRDS спектра, обогащенного ^{13}C [49, 53, 55]. Только несколько полос, отсутствовавшие из-за перекрывания спектров $^{13}\text{CO}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, были обнаружены в настоящей работе. Отметим, что верхние состояния 00031 и 01131e/f ранее наблюдались в эмиссионном спектре высокого разрешения в области 4.5 мкм [78].

Для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ были идентифицированы 1759 переходов, принадлежащих 24 полосам, в области 5851-6990 cm^{-1} . Общий

список линий представлен на рисунке 3.4.5 вместе с предыдущими измерениями, выполненными с помощью Фурье спектроскопии с образцом, обогащенным ^{17}O [72], и с помощью CW-CRDS спектроскопии с естественным образцом [56]. Восемь из этих полос были получены ранее с помощью как Фурье, так и CW-CRDS спектроскопии и три дополнительные полосы были зарегистрированы в спектрах CW-CRDS. Среди впервые наблюдаемых полос, отметим, две перпендикулярные полосы 11121-00001 и 11122-00001 в области 6646.94 и 6505.30 см^{-1} , соответственно.

Обнаружение этих полос в спектре с давлением 0.20 Торр и относительной концентрацией изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ в образце около 2% является хорошей иллюстрацией чувствительности использованного спектрометра.

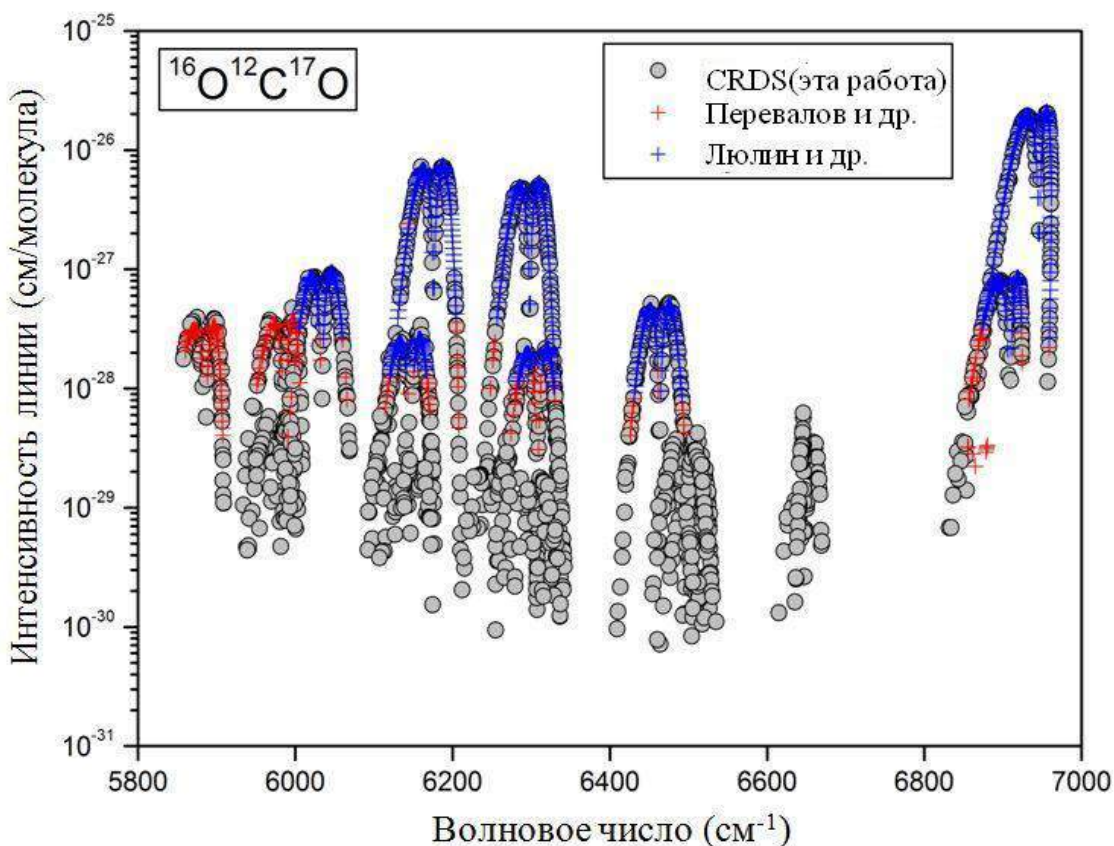


Рис. 3.4.5. Обзор измерений для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ между 5850 и 7000 см^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье и CW-CRDS спектрометров [53,72] (синие и красные кресты), перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (серые кружки). Интенсивности линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ даны для её естественного содержания (7.34×10^{-4}).

В случае изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ были идентифицировано 1786 переходов, принадлежащих 24 полосам, в области $5851\text{-}6990\text{ см}^{-1}$ (Рис.3.4.6). Только пять из них были ранее зарегистрированы в спектре образца, обогащенного ^{17}O : (i) полосы тетрады $3001i\text{-}00001$ ($i=1\text{-}3$) были изучены, используя OPO–Femto-FT-CEAS [77,79], (ii) полосы той же самой тетрады $3001i\text{-}00001$ ($i=2\text{-}4$) и полоса $00031\text{-}00001$ были изучены с помощью Фурье спектрометра [72].

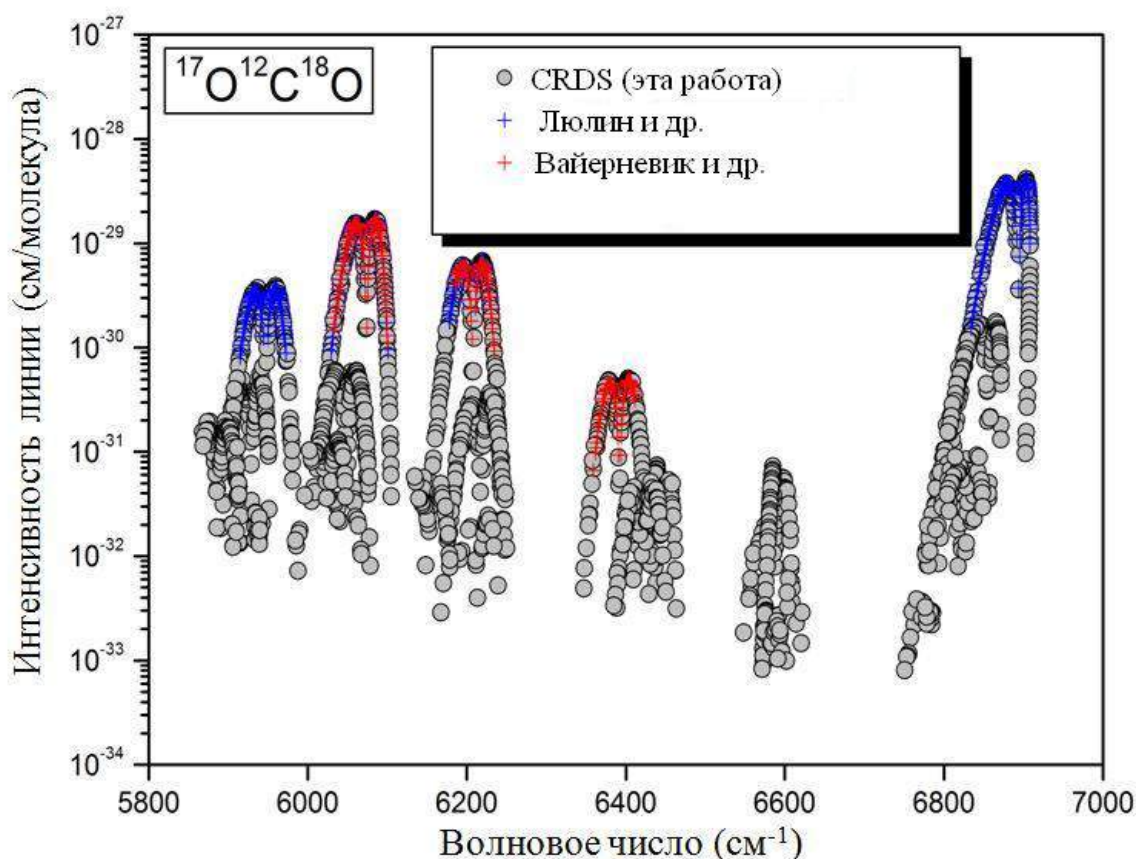


Рис. 3.4.6. Обзор измерений для $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ между 5850 и 7000 см^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье [72] (синие кресты) и OPO–Femto-FT-CEAS [77,79] (красные кресты), перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (серые кружки). Интенсивности линий изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ даны для её естественного содержания (1.47×10^{-6}).

Изотопические модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ имеют низкую относительную концентрацию в образце (менее чем 5×10^{-4}). Только пять полос $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (335 линий) и четыре $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ полосы (273 линии) были идентифицированы. Все идентифицированные полосы изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ были получены ранее с помощью CW-CRDS

спектроскопии с естественным образцом и образцом, обогащенным ^{13}C [49, 51, 53, 55] (Рис. 3.4.7). В случае изотопической модификации $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ три идентифицированные полосы были получены с помощью CW-CRDS спектроскопии в работе [53]. Горячая полоса 01131-01101 была идентифицирована впервые в настоящей работе (Рис. 3.4.8).

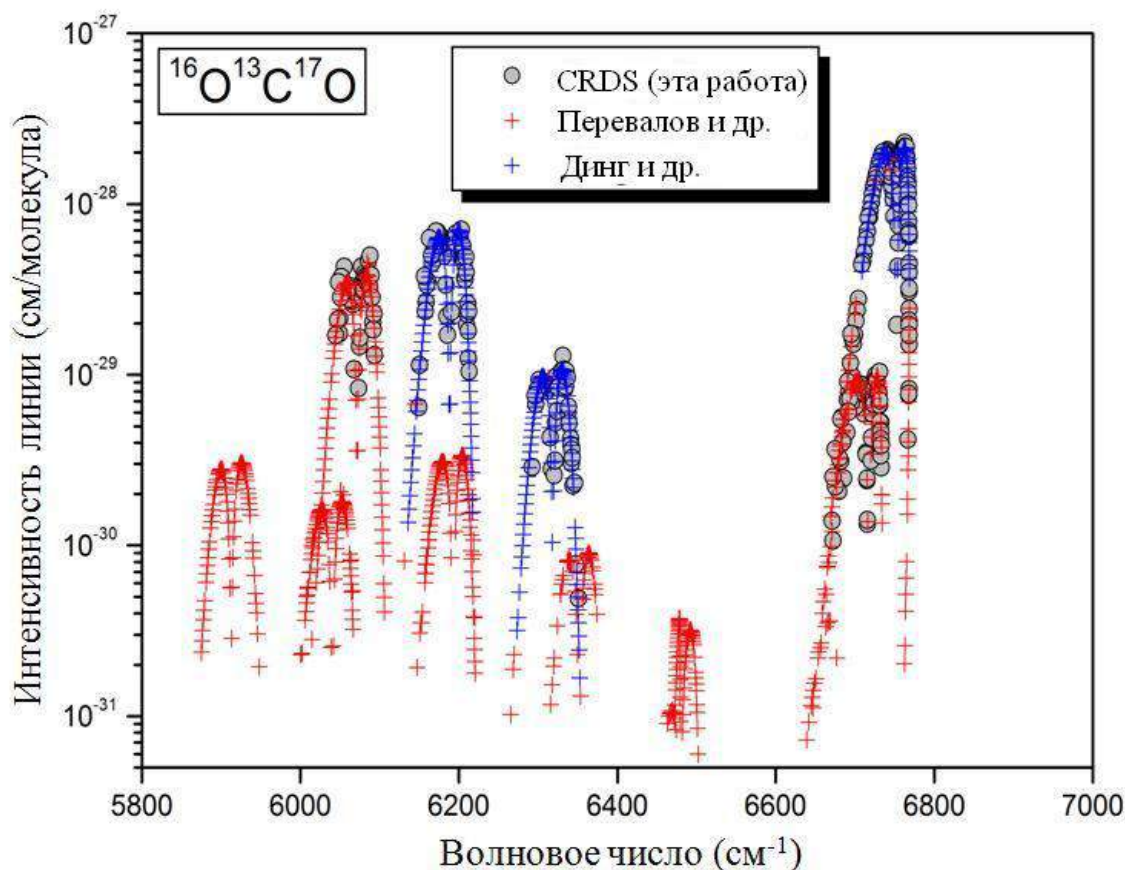


Рис. 3.4.7. Обзор измерений для $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ между 5850 и 7000 cm^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье и CW-CRDS спектроскопии [49, 51, 53, 55] (кресты), перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (серые кружки). Интенсивности линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ даны для её естественного содержания (8.25×10^{-6}).

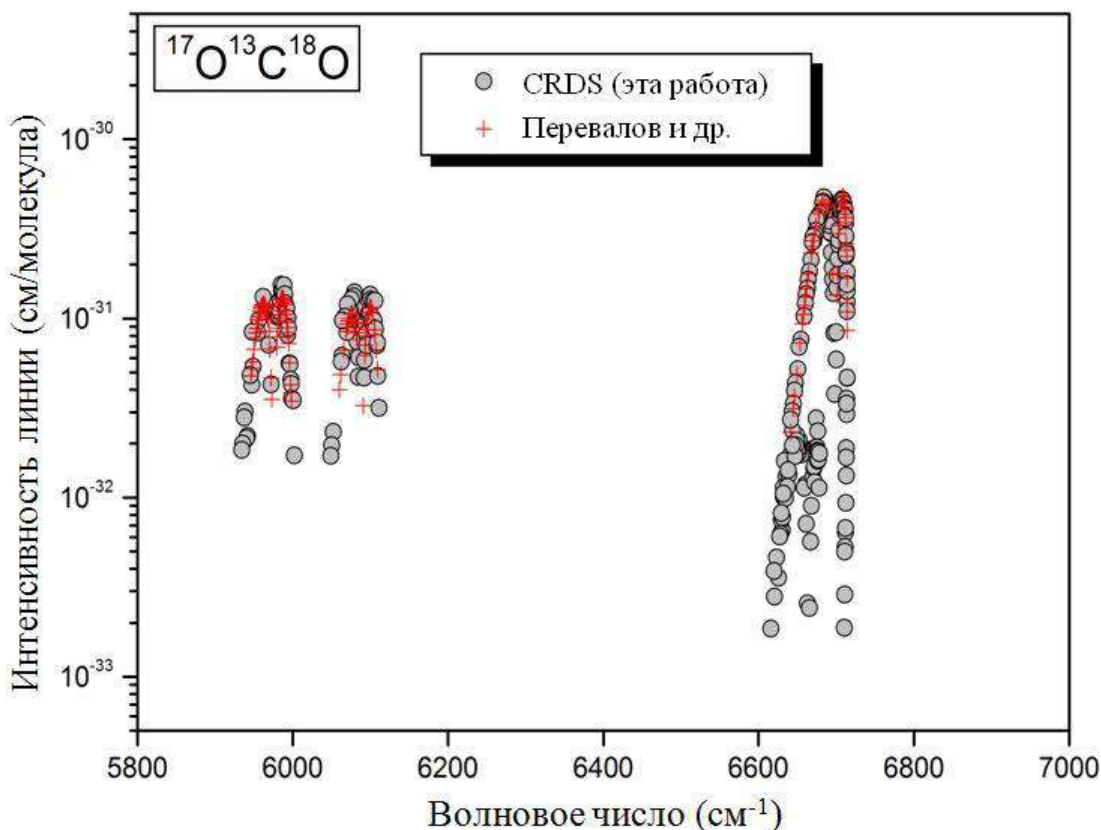


Рис. 3.4.8. Обзор измерений для $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ между 5850 и 7000 см^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью CW-CRDS спектроскопии [53] (кресты), перекрываются с измерениями, выполненными в настоящей работе (серые кружки). Интенсивности линий изотопической модификации $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ даны для её естественного содержания (1.68×10^{-8} [80]).

До настоящей работы семь полос изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ были измерены в области $5850\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ с помощью Фурье спектроскопии [72] и OPO–Femto-FT-CEAS спектроскопии [77,79] с образцами, обогащенными ^{17}O . Они представлены на рисунке 3.4.9. Кроме того, две горячие полосы этой изотопической модификации $3111i\text{--}01101$ ($i = 2, 3$) опубликованы в работах [78,80], но наши вычисления показывают, что их идентификация неправильная (опубликованные центры полос сдвинуты примерно на 9 и 20 см^{-1} от их предсказанных значений). Только четыре самых сильных полосы $30013\text{--}00001$, $30012\text{--}00001$, $30011\text{--}00001$ и $00031\text{--}00001$ изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ были известны ранее. Они идентифицированы и в нашем спектре. В работе [81] при анализе спектра воды, обогащенного ^{17}O , были идентифицированы линии изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, присутствующие в образце как примесь.

Линии пяти полос, включая впервые наблюдавшуюся горячую полосу 3112-01101, были идентифицированы в этом спектре. Эти данные использованы нами для получения спектроскопических констант соответствующих колебательных состояний.

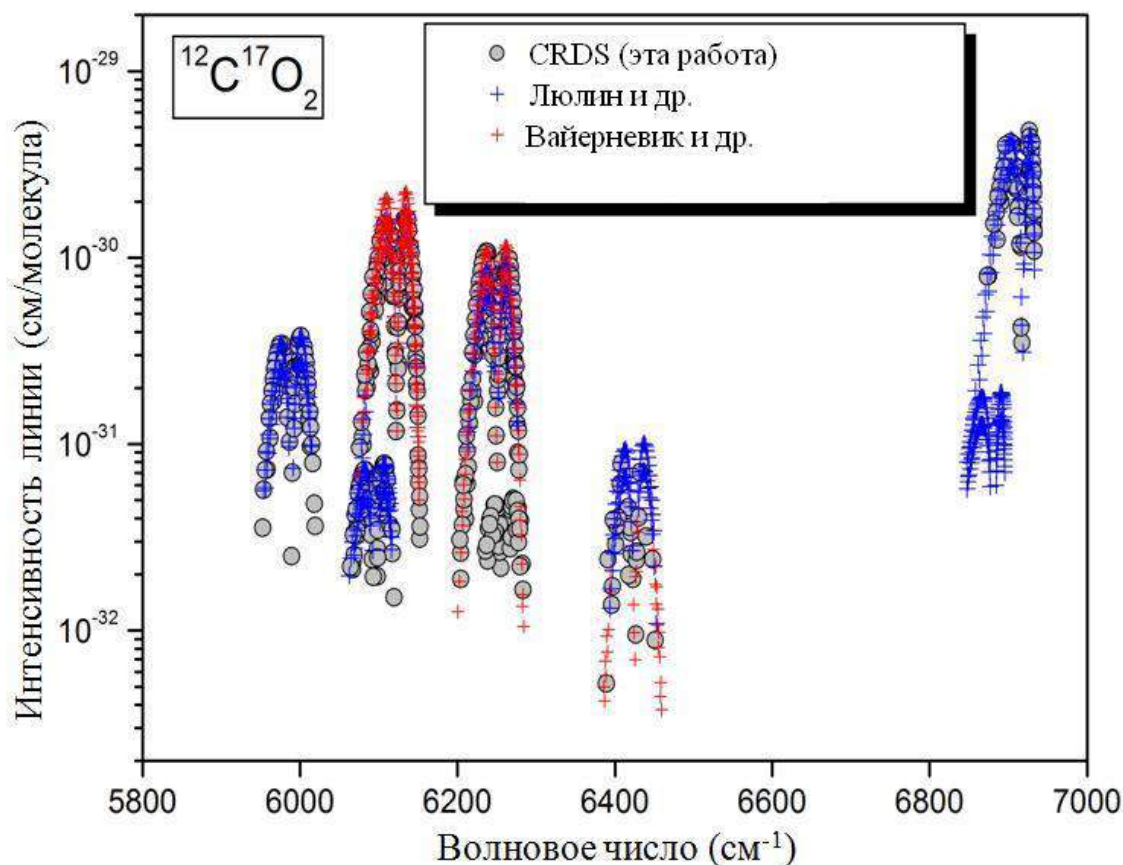


Рис. 3.4.9. Обзор измерений для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ в области 5850-7000 cm^{-1} . Предыдущие измерения, выполненные с помощью Фурье [72] (синие крестики) и OPO–Femto-FT-CEAS [77,79] спектроскопии (красные кресты), перекрываются с настоящими CW-CRDS измерениями. Интенсивности линий изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ даны для её естественного содержания (1.37×10^{-7}).

Измеренные положения и интенсивности линий для девяти изотопических модификаций молекулы углекислого газа вместе с данными, представленными в литературе, были включены в глобальную подгонку, выполненную в рамках метода эффективных операторов. Глобальная подгонка положений и интенсивностей линий описана в параграфах 3.5 и 3.6 настоящей диссертации.

3.5. Глобальное моделирование центров спектральных линий

В данном параграфе представлена новая глобальная подгонка положений линий изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ молекулы углекислого газа.

Глобальное моделирование проводилось в рамках модели эффективного гамильтониана. Параметры эффективного гамильтониана были восстановлены на основе экспериментальных значений центров линий, полученных в этой работе и собранных в литературе, путем решения обратной спектроскопической задачи для каждой изотопической модификации молекулы в отдельности. Подгонка параметров гамильтониана осуществлялась с помощью специально созданной для решения обратной спектроскопической задачи программы GIP [41]. Детали могут быть найдены в главе 1 настоящей диссертации.

Результаты глобальных подгонок экспериментальных центров линий представлены ниже для семи изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Экспериментальные положения линий для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, идентифицированные в настоящей работе, были включены во входной файл для глобальной подгонки соответствующих параметров эффективного гамильтониана в работе [38].

Изотопическая модификация $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

В 2001 году была опубликована глобальная подгонка положений линий для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [40]. Более 6600 измеренных положений линий, принадлежащих 72 полосам, были собраны из литературы [75,82,83-95] и использованы для того, чтобы получить 73 параметра эффективного гамильтониана. Безразмерное стандартное отклонение подгонки χ равно 2.15 и *RMS* отклонение 0.00134 см^{-1} . С того времени новые измерения были опубликованы в работах [38,54-58,72-74,96-98]. Полученный набор параметров эффективного гамильтониана был использован для идентификации новых полос $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в большинстве вышецитируемых работ, в частности для

идентификации полос в атмосфере Венеры [99, 100].

Входной файл измеренных положений линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ содержит данные, использованные в предыдущей подгонке [75,82,83-95], данные из работ [38, 54-58,72-74,96-98], измерения [101-104], которые не были включены в предыдущую подгонку и данные из настоящей работы. Общее число входных данных около 27000 (по сравнению с примерно 6600 переходами в работе [40]). Данные охватывают спектральный диапазон $0.7\text{-}12677\text{ cm}^{-1}$. Максимальные значения колебательных квантовых чисел нормальных мод 5, 4 и 10 для симметричной моды колебания ν_1 , дважды вырожденной моды колебания ν_2 и ассиметричной моды колебания ν_3 , соответственно. Максимальное значение вращательного квантового числа J равно 118.

В большинстве источников Фурье и CRDS данных публикуются *RMS* подгонки спектроскопических констант G_ν , B_ν , H_ν , и т.д. к измеренным положениям линий для данной полосы. Эти значения *RMS* дают нам оценки погрешностей измерения положений линий. Они были использованы как погрешности измерений во входном файле данных.

Для возмущенных полос полиномиальные формулы для колебательно-вращательных уровней энергии не работают. Для таких полос было взято приблизительное значение для погрешностей измерения, основанное на качестве спектров и экспериментальной установки. Однако, в работах [67, 90, 91, 94, 101] даны погрешности измерений для индивидуальных линий. Эти погрешности были использованы во входном файле данных.

Файл входных данных был критически проанализирован с помощью компьютерного кода РИТЦ [40] для того, чтобы проверить его внутреннюю согласованность и очистить его от плохо измеренных линий. Этот метод подобен тому, что используется группой IUPAC, чтобы протестировать колебательно-вращательные частоты H_2O (смотри, например, [105]).

О внутренней согласованности протестированных входных данных можно судить на основании Таблицы 3.5.1. В первой колонке представлены

источники входных данных. Данная ссылка может быть отнесена к нескольким источникам в соответствии с наборами анализируемых спектров или несколько ссылок могут быть объединены в один источник, если они анализируют тот же самый набор спектров. Во второй колонке представлен образец используемого газа, третья колонка перечисляет изотопические модификации углекислого газа, которые были идентифицированы в образце, и в четвертом столбце указана экспериментальная техника. Статистически значимые корректировочные множители, найденные из анализа РИТЦ, для наиболее распространенных изотопических модификаций представлены в колонке 5. В колонках 6 и 7 содержится число включенных и исключенных из подгонки переходов, соответственно. Спектральная область каждого источника дана в колонке 8. Минимальные и максимальные погрешности измерений даны в таблице 9 в единицах 10^{-3} см^{-1} . Значения *RMS* для каждого источника перечислены в колонке 10 в единицах 10^{-3} см^{-1} под названием *RMS_{RITZ}*. Четыре последние ряда таблицы содержат число входных положений линий, число уровней энергии, используемых в подгонке положений линий, *RMS* в единицах 10^{-3} см^{-1} , безразмерное стандартное отклонение подгонки χ . Таблицы 3.5.3-3.5.5 и 3.5.7-3.5.9 для других изотопических модификаций углекислого газа, участвующих в подгонке положений линий, организованы аналогичным образом.

Таблица 3.5.1. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^e$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} см^{-1})
Брэдли и др. [67]			NET	1.0 ^h	105	0	931.7 - 1094.4	1.3e-4 - 1.2e-3	< 0.01	0.001
Пасо и др. [83]	натуральный	1-4	FTS	0.99999892 ⁱ	91	0	630.1 - 700.2	0.8 - 0.9	0.95	0.97
Гелашвили [82]	натуральный	1-4	FTS	0.99999981 ⁱ	81	0	2290.3 - 2361.9	0.15	0.10	0.11
Эсплин и др. [90], 4.3 мкм область	натуральный	1-3,5-7	FTS	0.99999990 ⁱ	1068	1	2200.9 - 2377.6	0.2 - 4.9	1.23	1.56
Эсплин и др. [91], 2.8 мкм область	натуральный	1,3,7	FTS	0.99999967 ⁱ	1249	2	3477.4 - 3721.8	0.3 - 3.0	0.83	1.18
Мандин [75], Венера		1-7	FTS	0.99999938 ⁱ	1443	130	3965.6 - 8235.8	0.4 - 20.0	2.43	2.55
Мандин [75], Марс		1-3	FTS	0.99999970 ⁱ	151	3	4853.5 - 5083.7	1.0 - 5.5	1.30	1.37
Бэйли и Россетти [85]	натуральный	3	FTS	0.99999978	1288	0	2073.8 - 2372.8	0.03 - 0.5	0.20	1.00
Деви и др. [84] Ринсланд и Беннер [103]	натуральный	1-3,5	FTS	1.00000001 ⁱ	642	24	1859.4 - 3314.0	0.09 - 1.7	1.02	1.23
Гелашвили и Рао [104]	натуральный	1-3	FTS	1.00000008 ⁱ	76	1	644.2 - 689.4	0.07 - 0.11	0.13	0.14
Эндо и др. [101]	^{18}O	3	MW	1.0 ^h	5	0	2.2 - 5.9	1.0e-3 - 2.3e-3	< 0.01	0.001
Беннер и др. [102]	натуральный	1-5	FTS	1.00000006 ⁱ	856	50	1859.4 - 2659.6	0.2 - 5.0	1.39	1.74
Перевалов и др. [56]	натуральный	1,3,4	CRDS	1.0 ⁱ	675	14	5851.8 - 6937.4	0.5 - 2.0	1.40	1.50
Грипп и др. [94]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	3,4	MW	1.0 ^h	1	0	0.7	2.7e-4	< 0.01	< 0.001
Тот и др. [87]	натуральный	3 4 5	FTS	0.99999991	356	14	1212.7 - 1416.5	0.02 - 0.14	0.12	0.20
Розетти и Бэйли [93]		3	FTS	1.0	310	2	627.6 - 700.7	0.017 - 0.4	0.34	0.72
Кширсагар и др. [95]	натуральный	3	FTS	1.00000008	68	1	4593.7 - 4661.0	0.02 - 1.0	0.20	0.21
Кристенсен и др. [96]	натуральный	2,3	TDLS	1.00000020	3	0	4878.9 - 4881.7	0.4	0.67	0.70
Мажерова и др. [54]	натуральный	1,3,4	CRDS	1.0 ⁱ	645	95	6132.7 - 6641.9	0.8 - 2.2	1.84	1.98
Перевалов и др. [55]	натуральный	1-6	CRDS	1.0 ⁱ	498	10	5957.5 - 6832.7	0.4 - 2.0	1.57	1.71
Ванг и др. [74]	^{18}O	3,7	FTS	1.00000004	3206	201	3816.9 - 8236.0	0.12 - 1.6	1.10	1.40
Тот и др. [73]	^{18}O	3, 7, 8	FTS	1.0	1571	10	2458.7 - 6937.0	0.06 - 0.28	0.13	0.31
Сонг и др. [58]	натуральный	1, 3, 4	CRDS	1.00000010 ⁱ	362	3	7128.2 - 7650.2	0.47 - 0.87	0.85	1.37
Касси и др. [57]	натуральный	1, 3, 4	CRDS	1.00000010 ⁱ	370	5	7123.0 - 7650.2	0.6 - 1.0	1.05	1.83
Пан и др. [98]	^{18}O	3, 4, 7, 9	CRDS	1.0	128	4	12504 - 12677	1.0	1.25	2.97
Жолма [88]	^{13}C	2, 3, 5, 6	FTS	0.99999992 ⁱ	91	0	632.9 - 696.3	0.11 - 0.17	0.21	0.24
Жакмар и др. [97]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1, 3, 4, 6-9	FTS	1.0 ⁱ	448	2	2019.9 - 5067.0	0.04 - 1.0	0.10	0.15
Люлин и др. [72]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	3-12	FTS	1.0 ⁱ	3132	249	1865.0 - 6937.4	0.19 - 1.2	0.57	0.75
Борков и др. [38]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ⁱ	742	3	3494.3 - 4662.1	0.8	0.41	0.63
Настоящая работа	^{18}O	3	CRDS	1.0	5817	612 ^g	5851.8 - 6937.4	0.25 - 1.0	0.52	1.10
Число входных данных									25091	25297
Число уровней энергии / число параметров эффективного гамильтониана									6579	99
$RMS (10^{-3} \text{ см}^{-1})$									1.20	1.35
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.47	1.98

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

- ^b FTS - Фурье спектроскопия, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокодобротном резонаторе, HET – лазерно-гетеродинные измерения, MW - микроволновые измерения, TDLs – лазерная спектроскопия с перестраиваемыми по частоте диодными лазерами;
- ^c $N_{подг}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;
- ^d $N_{искл}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана;
- ^e $F_{мин}$ и $F_{макс}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;
- ^f $\Delta_{мин}$ и $\Delta_{макс}$ - минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;
- ^g 202 линии полосы 31112-01101 и 32 линии полосы 41113-11102 исключены из подгонки параметров эффективного гамильтониана из-за того, что они возмущены посредством межполиадного резонансного взаимодействия;
- ^h Корректирующий фактор был зафиксирован величиной 1.0;
- ⁱ Корректирующий фактор был определен из анализа с помощью принципа Ритца центров линий изотопических модификаций наиболее распространенных в исследуемом образце.

Положения линий, умноженные на поправочные коэффициенты, которые перечислены в колонке 5 таблицы 3.5.1, были использованы как входные данные для подгонки параметров эффективного гамильтониана. В предыдущей глобальной подгонке [40] был использован эффективный гамильтониан, полученный в работе [61] до четвертого порядка и расширенный до шестого порядка по схеме упорядочения Амата-Нильсона [106]. Для проведения успешной подгонки необходимо иметь достаточно хороший начальный набор параметров. В работе [40] этот набор был получен из значений, представленных в работе [61]. В настоящей работе начальные наборы параметров были получены, используя недавно развитый метод изотопической экстраполяции [62]. Этот набор воспроизводит положения линий из очищенного файла данных с $RMS=0.0035\text{ см}^{-1}$ и является отличной отправной точкой для начала подгонки. Нелинейная подгонка параметров эффективного гамильтониана была выполнена с помощью компьютерной программы *GIP* [41]. В течение процесса подгонки варьировались 99 параметров. Для того чтобы подогнать полосы $000(i)1-000(i-1)1$, $i=1-10$ с точностью, близкой к погрешностям измерений [70], дополнительно использовались два диагональных члена восьмого порядка $w_{33333}(v_3+1/2)^5$ и $w_{23333}(v_2+1)(v_3+1/2)^4$. Полученное безразмерное стандартное отклонение подгонки составило значение 1.98 и $RMS=0.00135\text{ см}^{-1}$. Подогнанные параметры эффективного гамильтониана для изотопической модификации углекислого газа $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и их стандартные ошибки даны в дополнительных материалах работы [7]. RMS для каждого источника даны в последней колонке таблицы 3.5.1 (RMS_{GIP}). Необходимо подчеркнуть, что $RMS_{GIP} > RMS_{RITZ}$ для всех источников. Это можно объяснить тем, что RMS_{GIP} определяется не только качеством данных как в случае RMS_{RITZ} , но также ограничениями модели эффективного гамильтониана. В большинстве случаев RMS_{GIP} и RMS_{RITZ} близки, указывая на то, что модель эффективного гамильтониана адекватна входным данным. Невязки ($v_{\text{obs}}-v_{\text{EH}}$) вместе с погрешностями измерений представлены на рисунке 3.5.2.

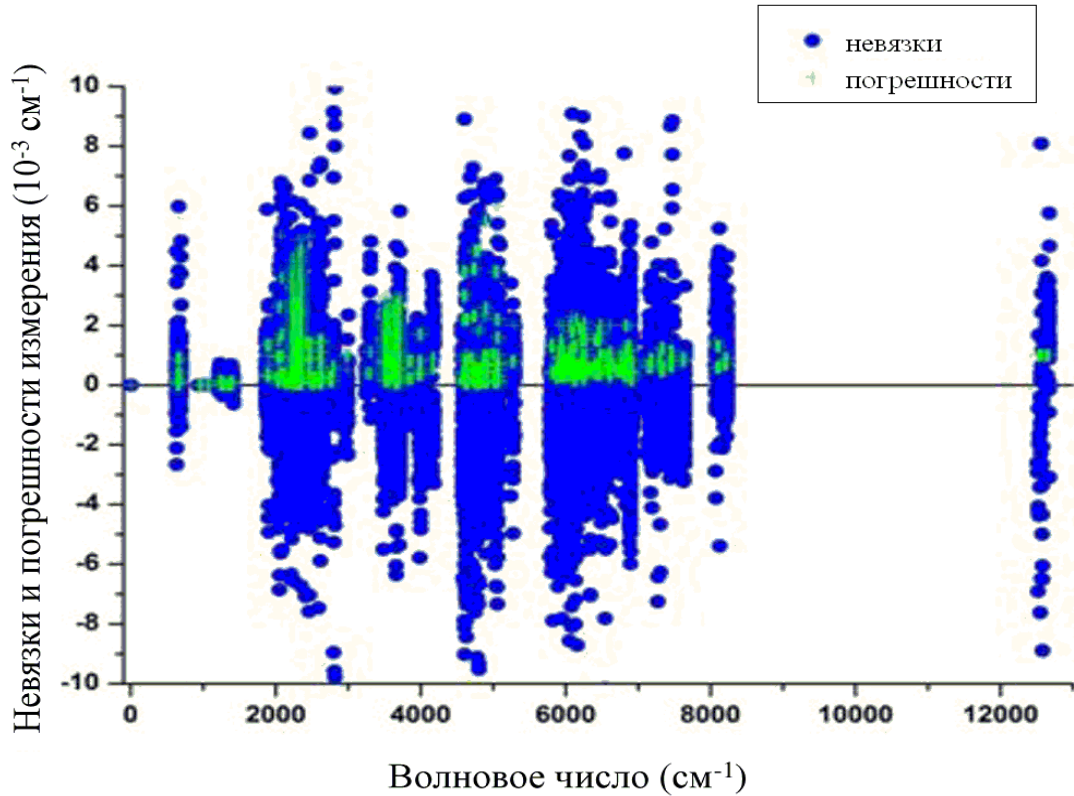


Рис. 3.5.2. Невязки и погрешности измерений положений линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, использованные как входные данные для подгонки параметров эффективного гамильтониана.

Все невязки находятся в пределах $\pm 0.01 \text{ см}^{-1}$ и разбросаны около нуля случайным образом. Значения невязок для большинства случаев пропорциональны погрешностям измерений.

В параграфе 3.3 настоящей диссертации, обсуждено межполиадное ангармоническое резонансное взаимодействие между 31112 и 51105 колебательными состояниями. Используемая модель эффективного гамильтониана не учитывает этот вид резонансного взаимодействия. В результате, 202 из 301 положений линий этой полосы были исключены из подгонки, так как полученные невязки достигают значений 0.1 см^{-1} .

Другое межполиадное ангармоническое резонансное взаимодействие наблюдается для состояний 41113 и 61106, которые принадлежат 12 и 13 полиадам. Они взаимно возмущаются тем же типом ангармонического резонансного взаимодействия: $\Delta V_1=2$, $\Delta V_2=0$ и $\Delta V_3=-1$. Пересечение

уровней энергии происходит при $J = 41$ и 37 для e и f подсостояний, соответственно. Возмущенные линии этих полос в непосредственной близости от уровней пересечения были исключены из подгонки параметров эффективного гамильтониана. Обзор невязок и анализ значений уровней энергии позволил выявить другое межполиадное взаимодействие между состояниями 30013 и 50006, принадлежащими к полиадам 9 и 10, соответственно. Это взаимодействие достаточно слабое, но сильно влияет на интенсивности полосы 50006-00001. Так как невязки для полос 30013-00001 и 50006-00001 достаточно маленькие, обе полосы были включены в подгонку. Отметим, что интенсивность этого межполиадного взаимодействия и диапазон наблюдений такие, что возмущение не помешало подогнать положения линий, используя полиномиальное выражение для изолированных полос.

Глобальная подгонка положений линий для изотопических модификаций молекулы углекислого газа $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ была выполнена по аналогичной схеме, представленной выше для молекулы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Ниже приводится общая информация о входных файлах данных и результатах подгонки для каждой из вышеперечисленных изотопических модификаций.

Изотопическая модификация $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$

Глобальная подгонка положений линий изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ была выполнена в 2008 году в работе [74]. Около 5530 положений линий, принадлежащие 73 полосам, собранные из литературы [67,70,73,74,84,88,90,91,107-115], использовались для получения набора из 65 параметров эффективного гамильтониана. Были достигнуты безразмерное стандартное отклонение подгонки χ равное 2.37 и RMS отклонение 0.0015 см^{-1} . Полученный набор параметров был использован, чтобы вычислить положения линий, включенные в настоящую версию банка данных CDSD. С 2008 года новые измерения были опубликованы в работах [38, 72, 97, 98].

Входной файл измеренных положений линий, используемый в настоящей подгонке, содержит (Таблица 3.5.3) данные из предыдущей

подгонки, расширенные данными из работ [38, 72, 97, 98], и данные из настоящей работы. Общее число переходов составило 9900 по сравнению с 5530 переходами в работе [74]. Данные охватывают спектральную область 634-12570 см^{-1} . Максимальные значения колебательных квантовых чисел нормальных мод 4, 4 и 9 для симметричной моды колебания ν_1 , дважды вырожденной моды колебания ν_2 и асимметричной моды колебания ν_3 , соответственно. Максимальное значение вращательного квантового числа J равно 128.

Сто параметров эффективного гамильтониана были подогнаны. Безразмерное стандартное отклонение подгонки $\chi = 2.21$ и RMS отклонение 0.00133 см^{-1} . RMS невязки для каждого источника даны в последней колонке Таблицы 3.5.3. Невязки между наблюдаемыми и измеренными положениями линий вместе с погрешностями измерений представлены на рисунке 3.5.6. Все невязки в пределах $\pm 0.015 \text{ см}^{-1}$ и разбросаны около нуля случайным образом.

Таблица 3.5.3. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}} (\text{см}^{-1})^e$	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz}^g (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} см^{-1})
Мандин [75]	Венера	1-7	FTS	0.99999938	21	11	4693.4 - 4742.6	20.0	2.56	2.59
Симсен [107]		7	НЕТ	1.0 ^g	51	2	941.2 - 1101.9	0.033	0.026	0.076
Бэйли и др. [70]	^{18}O	1,2,7,10	FTS, эмиссия	0.99999977	1024	6	2026.0 - 2353.3	0.03 - 2.0	0.36	0.79
Брэдли и др. [67]		1,2,3,5,7,9,10, 13,14	НЕТ	1.0 ^g	88	0	926.1 - 1107.0	0.10e-3-0.21e-3	1.4×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-3}$
Эсплин и др. [90,91,114], 4.3 μm	^{18}O	1,2,3,5,6,7	FTS	0.9999999	539	2	2177.7 - 2356.3	0.2 - 4.5	1.15	1.39
Эсплин и др. [90,91], 2.8 μm	^{18}O	1,2,3,5,6,7	FTS	0.99999967	133	1	3470.9 - 3678.0	0.3 - 2.8	0.74	0.83
Маки и др. [110]		1,2,7,10	НЕТ	1.0 ^g	98	0	926.1 - 1111.7	0.13×10^{-4} - 0.33×10^{-3}	2.1×10^{-5}	$< 1 \times 10^{-3}$
Бэйли [115]	^{18}O	7	FTS, эмиссия	1.0000020	118	4	634.2 - 681.1	0.03 - 0.45	0.35	0.67
Тот и др. [73]	^{18}O	3,7,10	FTS	1.0 ^g	1329	20	2229.2 - 6883.1	0.05 - 0.68	0.19	0.37
Ванг и др. [74]	^{18}O	3,7	FTS	1.00000004	1880	19	4613.1 - 8162.9	0.37 - 1.9	0.98	1.43
Жакмар и др. [97]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1,3,4,6-9	FTS	1.0 ^g	106	0	3473.1 - 5009.2	0.04 - 1.0	0.11	0.17
Люлин и др. [72]	^{18}O	1-12	FTS	1.0 ^g	756	42	1839.9 - 6882.9	0.07 - 2.0	0.76	0.89
Пан и др. [98]	^{18}O	3,4,7,9	CRDS	1.0 ^g	83	0	12392.2 - 12569.3	1.0	1.09	5.3
Борков и др. [38]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ^g	809	2	3237.4 - 4680.9	0.8	0.75	1.96
Настоящая работа	^{18}O	1-11	CRDS	1.0 ^g	2870	0	5851.5 - 6883.3	0.3 - 1.0	0.46	1.40
Число подогнанных данных									9501	9907
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана									3390	100
$RMS (10^{-3} \text{ см}^{-1})$									0.68	1.33
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.21	2.21

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

^b FTS - Фурье спектроскопия, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе, НЕТ – лазерно-гетеродинамические измерения;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;

^d $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана;

^e $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^f $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ - минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^g Корректирующий фактор был фиксирован величиной 1.0.

Изотопическая модификация $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$

Параметры эффективного гамильтониана для изотопической модификации $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ не уточнялись со времени первой публикации Шедена [61]. Кроме того, эффективный гамильтониан, используемый в работе [61], формулируется только до четвертого порядка теории возмущения и некоторые важные резонансные взаимодействия как ангармонические, так и Кориолиса не учитываются в обсуждаемой модели эффективного гамильтониана. Предсказательная способность этого эффективного гамильтониана $0.01\text{-}1\text{ см}^{-1}$ в зависимости от энергии колебательных состояний.

Для настоящей подгонки был использован эффективный гамильтониан, представленный в работах [33, 34, 39]. В качестве входных данных использовались центры линий, собранные из литературы [38, 53, 67, 68, 72, 85, 109, 110, 116, 117] и полученные в настоящей работе (таблица 3.5.4). Общее число переходов составило 2250. Данные охватывают спектральную область $600\text{-}7917\text{ см}^{-1}$. Максимальные значения колебательных квантовых чисел нормальных мод 3, 2 и 7 для симметричной моды колебания ν_1 , дважды вырожденной моды колебания ν_2 и ассиметричной моды колебания ν_3 , соответственно. Максимальное значение вращательного квантового числа равно 78.

Сорок шесть параметров эффективного гамильтониана были подогнаны. Безразмерное стандартное отклонение подгонки $\chi=1.39$ и RMS отклонение 0.00103 см^{-1} . RMS невязки для каждого источника даны в последней колонке таблицы 3.5.4. Невязки между наблюдаемыми и измеренными положениями линий вместе с погрешностями измерений представлены на рисунке 3.5.6.

Таблица 3.5.4. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^e$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} см^{-1})
Райсфелд и др. [117]	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	10	FTS	0.9999920	113	4	600.5 - 2281.7	2.0	2.81	3.29
Бэйли и др. [70]		1,2,7,10	FTS, эмиссия	0.9999977	394	3	2061.7 - 2276.5	0.04 - 0.5	0.16	0.37
Брэдли и др. [67]		1,2,3,5,7,9,10,13,14	НЕТ	1.0 ^g	93	0	888.9 - 1056.1	$1.21 \times 10^{-4} - 3.3 \times 10^{-4}$	1.8×10^{-4}	$< 1.0 \times 10^{-3}$
Маки и др. [110]		1,2,7,10	НЕТ	1.0 ^g	142	0	866.2 - 1062.8	$3.7 \times 10^{-5} - 1.9 \times 10^{-2}$	4.1×10^{-5}	4.0×10^{-3}
Тот и др. [68]	^{18}O	3,7,10	FTS	1.0 ^g	320	4	2180.9 - 4888.4	0.13 - 0.56	0.19	0.28
Перевалов и др. [53]	^{18}O	3,7	FTS	1.0000004	169	1	5880.4 - 6688.2	0.8 - 1.5	1.35	1.52
Кампарг и др. [116]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.0000001	52	0	7785.1 - 7916.9	0.60 - 0.74	0.62	0.83
Люлин и др. [72]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ^g	232	17	2182.0 - 3473.4	0.27 - 0.53	0.46	0.53
Борков и др. [38]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ^g	224	2	3379.3 - 4649.7	0.80	0.66	1.01
Настоящая работа	^{18}O	1-11	CRDS	1.0 ^g	519	20	5867.9 - 6688.2	0.31 - 1.0	0.51	0.83
Число подогнанных данных									2258	2251
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана									773	46
RMS (10^{-3} см^{-1})									0.91	1.03
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.28	1.39

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

^b FTS - Фурье спектроскопия, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе, НЕТ – лазерно-гетеродинные измерения;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;

^d $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана;

^e $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^f $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^g Корректирующий фактор был фиксирован величиной 1.0.

Изотопическая модификация $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

В 2007 году была опубликована глобальная подгонка положений линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [51], которая была использована для вычисления положений линий, включенных в настоящую версию банка данных CDS. Более 6410 положений линий, принадлежащих 69 полосам, были собраны из литературе [49,55,66,67,75,76,84,87,88,91,108,111-114,117,118] и использованы для получения 61 параметра эффективного гамильтониана (Таблица 3.5.5). В результате подгонки были достигнуты значения безразмерного стандартного отклонение $\chi=1.77$ и RMS отклонение 0.0017 см^{-1} . Со времени публикации обсуждаемой работы были выполнены новые измерения [38,53,68,72,116], в частности полоса 20001-00001 наблюдалась в спектрах Венеры [119] и Марса [100].

В настоящей подгонке во входной файл измеренных положений линий (Таблица 3.5.5) включены данные из предыдущей подгонки, новые опубликованные данные [38,53,68,72,100,116,119], данные, отсутствующие в предыдущей подгонке [120,121], и данные, полученные в настоящей работе. Общее число входных данных составило 11500 переходов (по сравнению с 6410 переходами из работы [51]). Данные охватывают спектральную область $578-9317 \text{ см}^{-1}$. Максимальные значения колебательных квантовых чисел нормальных мод 5, 3 и 7 для симметричной моды колебания ν_1 , дважды вырожденной моды колебания ν_2 и ассиметричной моды колебания ν_3 , соответственно. Максимальное значение вращательного квантового числа равно 99.

Восемьдесят один параметр эффективного гамильтониана был подогнан. Безразмерное стандартное отклонение подгонки $\chi=1.67$ и RMS отклонение 0.00163 см^{-1} . RMS невязки для каждого источника даны в последней колонке таблицы 3.5.5. Невязки между наблюдаемыми и измеренными положениями линий вместе с погрешностями измерений представлены на рисунке 3.5.6.

Таблица 3.5.5. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^e$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz}^g (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP}^h (10^{-3} см^{-1})
Мандин [75]	Венера	1-7	FTS	0.99999938	238	43	4469.4 - 6743.3	0.50 - 16.0	2.36	2.39
Балдасси и др. [111]	^{13}C	2,5,6	FTS	0.9999999		3	2209.9 - 2298.6	1.8	2.42	2.42
Балдасси и др. [112]	^{13}C	2,5	FTS	1.0000001	79	0	3453.5 - 3608.0	3.5 - 3.7	5.27	5.26
Эсплин и др. [91], Эсплин и др. [114], 4.3мкм область	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	1,2,3,5,6,7	FTS	0.9999999	769	32	2154.8 - 2311.1	0.3 - 5.0	1.16	1.57
Ринсланд и др. [122]		1-5	FTS	1.00000006	41	2	1980.5 - 2611.8	1.5 - 1.7	0.95	1.90
Дэви и др. [84], Ринсланд и др. [103]		1-5	FTS	1.00000001	44	4	1980.5 - 2611.8	0.32 - 1.9	1.02	1.82
Брэдли и др. [67]		1,2,3,5,7,9,10, 3,14	НЕТ	1.0 ^g	76	0	894.8 - 1035.1	1.5×10^{-4} - 9.8×10^{-3}	0.002	0.004
Тот и др. [87]		3-5	FTS	0.99999991	45	1	1224.5 - 1367.9	0.09 - 0.16	0.25	0.25
Жолма [88]	^{13}C	2,3,5,6	FTS	0.99999992	335	0	578.7 - 722.7	0.01 - 0.09	0.23	0.26
Бэйли и др. [115]		5	FTS, эмиссия	0.99999981	752	3	2082.5 - 2305.1	0.03 - 0.30	0.11	0.22
Эсплин и др. [113]	^{13}C	2,5	FTS	1.0 ^g	887	0	591.3 - 1050.4	0.2 - 10.0	1.03	1.01
Дэви и др. [120]	^{13}C	5	FTS	0.99999998	184	2	1211.7 - 1375.8	0.01 - 0.09	0.03	0.04
Дэви и др. [121]	^{13}C	1,2,5	FTS	0.99999997	39	9	2240.6 - 2288.2	0.03 - 0.06	0.10	0.11
Динг и др. [49,76 (FTS)]	^{13}C	2,5,6	FTS	0.99999998	1242	3	4449.1 - 8024.5	0.30 - 2.0	0.86	1.05
Динг и др. [49 (CRDS)] Перевалов и др. [53]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.0 ^g	1498	49	5852.0 - 7035.7	0.6 - 2.2	1.55	2.03
Миллер и др. [66]	^{18}O	2,5	FTS	1.0 ^g	376	7	4469.4 - 6743.3	0.12 - 0.39	0.21	0.31
Динг и др. [118]	^{13}C	1,2,5	ICLAS	1.0000001	107	7	9153.6 - 9317.1	3.0 - 4.0	3.39	4.77
Перевалов и др. [55]	^{13}C	1- 6,10,11	CRDS	1.0 ^g	603	67*	5852.2 - 6693.6	0.5 - 2.2	0.97	1.83
Тот и др. [68]	$^{18}\text{O}^{13}\text{C}$	2,5,6,10	FTS	1.0 ^g	259	0	3426.8 - 3621.3	0.20 - 0.58	0.28	0.48
Кампарг и др. [116]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.00000001	995	32**	7029.6 - 7916.9	0.54 - 0.94	0.65	1.61
Люлин и др. [72]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ^g	476	24	2194.3 - 4838.5	0.44 - 0.73	0.85	0.95
Роберт и др. [100]	Венера	3,5	SOIR	1.0 ^g	23	33	2682.9 - 2721.2	70.0 - 80.0	5.89	15.0
Борков и др. [38]	$^{18}\text{O}^{17}\text{O}$	1-12	FTS	1.0 ^g	700	0	3254.2 - 4680.0	0.8	0.68	0.96
Настоящая работа	^{18}O	1-11	CRDS	1.0 ^g	1378	44***	5867.6 - 6744.2	0.4 - 0.8	0.54	0.99
Число подогнанных данных									11011	11176
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана									4113	81
RMS (10^{-3} см^{-1})									1.13	1.63
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.50	1.67

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$

^b FTS - Фурье спектроскопия, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе, НЕТ – лазерно-гетеродинамические измерения, SOIR – инфракрасный решеточный спектрометр, ICLAS – внутрирезонаторный лазерный спектрометр;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;

^d $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана: * большинство исключенных линий принадлежат состояниям 31113 и 40014, возмущенным межполюадным резонансным взаимодействием, ** некоторые исключенные линии принадлежат 40014 состоянию, возмущенному межполюадным резонансным взаимодействием, *** все исключенные линии принадлежат 31113 и 51106 состояниям, возмущенным межполюадным резонансным взаимодействием.

^e $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^f $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^g Корректирующий фактор был фиксирован значением 1.0.

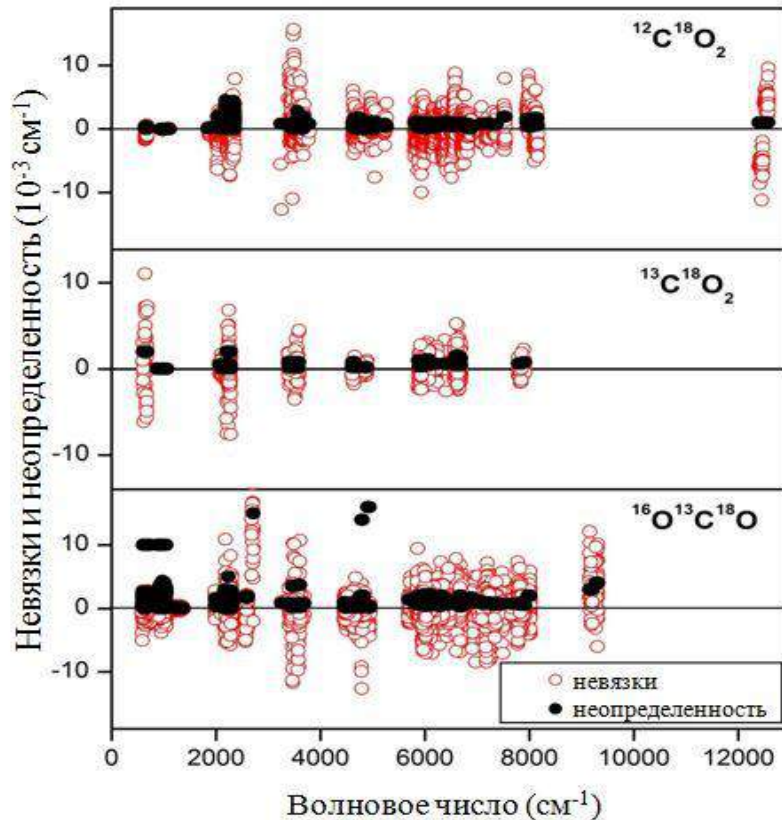


Рис. 3.5.6. Невязки и погрешности измерений положений линий, используемые во входном файле данных для подгонки параметров эффективного гамильтониана для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Изотопическая модификация $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

Набор параметров изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ был опубликован Шеденом в 1979 году [61]. Эффективный гамильтониан, используемый в работе [61], формулируется только до четвертого порядка по теории возмущения и некоторые важные резонансные взаимодействия как ангармонические, так и Кориолиса не учитываются в обсуждаемой модели эффективного гамильтониана. Предсказательная способность этого набора параметров эффективного гамильтониана $0.01\text{-}1\text{ см}^{-1}$ в зависимости от энергии колебательных состояний. Входной файл измеренных положений линий, используемый в настоящей подгонке, содержит данные, опубликованные в работах [38,65,72,73,77,79,97,117,123], и данные, полученные в настоящей работе.

Таблица 3.5.7. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. множитель	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^e$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} см^{-1})
Клэво и др. [65]	^{17}O	4,8,9	FTS	1.0	682	6	571.1 - 2358.3	0.05 - 0.29	0.08	0.11
Райсфелд и др. [117]	^{17}O	8,9	FTS	0.9999941 ^g	65	13	628.4 - 690.4	3.0	2.95	2.95
Люлин и др. [72,LADIR]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1-12	FTS	1.0	2816	260	1844.8 - 6908.4	0.1-1.0	0.41	0.63
Тот и др. [72]	^{18}O	3,7,8	FTS	1.0	693	3	2258.0 - 5040.8	0.13 - 1.1	0.41	0.47
Жакмар и др. [97]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1,3,4,6-9	FTS	1.0	391	2	2268.7 - 5043.6	0.04 - 0.12	0.05	0.11
Борков и др. [38]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1-12	FTS	1.0	2726	0	3214.9 - 4681.3	0.8	0.67	1.24
Настоящая работа	^{18}O	1-11	CRDS	1.0	1661	10	5868.1 - 6908.4	1.0	0.62	1.29
Люлин и др. [72, USTC]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	4,8,9,12	FTS	0.99999996 ^g	404	0	5912.3 - 6908.5	0.7	0.40	0.54
Ваневайк и др. [77]	^{17}O	8,9	CEAS	0.9999988 ^g	217	4	6032.4 - 6411.6	2.0	2.53	2.77
Ваневайк и др. [79]	^{17}O	8,9	CEAS	0.9999993 ^g	32	8	6078.6 - 6100.1	1.7	1.57	1.71
Голебовский и др. [123]	^{17}O	4,8,9	CEAS	1.0	140	2	8035.7 - 8196.7	1.2 - 1.3	1.04	1.75
Число подогнанных данных									9456	9754
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана									3563	63
RMS (10^{-3} см^{-1})									0.70	1.08
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.08	1.40

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

^b FTS - Фурье спектроскопия, CEAS – абсорбционная спектроскопия с усилением сигнала во внешнем высокочастотном резонаторе, CRDS — абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;

^d $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана;

^e $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^f $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^g Корректирующий фактор был определен из анализа с помощью принципа Ритца центров линий изотопических модификаций наиболее распространенных в исследуемом образце.

В сумме, 9754 положений линий были измерены в области между 571 и 8197 см^{-1} . Максимальные значения колебательных квантовых чисел составили значение 4 для всех мод. Максимальное значение вращательного квантового числа J равно 98.

При подгонке варьировались 63 параметра. В результате подгонки достигнуты следующие значения безразмерного стандартного отклонения $\chi=1.40$ и RMS невязок 0.00108 см^{-1} . Невязки для положений линий, представлены на верхней панели рисунка 3.5.10 вместе с погрешностями измерений.

Изотопическая модификация $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$

Набор параметров эффективного гамильтониана, полученный Шеденом [61], был уточнен в работе [51], используя опубликованные положения линий из работ [49,51,55,69,75,88,91,111]. Уточненный набор параметров был использован для вычисления положений линий, включенных в текущую версию банка данных CDS [3]. Со времени публикации уточненного набора параметров были проведены новые измерения центров линий этой изотопической модификации в следующих работах [38,53,68,72,116].

Проведенная нами новая подгонка параметров эффективного гамильтониана для $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ базируется на опубликованных данных из следующих работ [38,49,53,55,68,69,72,75,88,91,111,116] и на данных, полученных в настоящей работе (Таблица 3.5.8). В сумме, 4258 положений линий в области между 617 и 7917 см^{-1} были использованы в настоящей подгонке. Максимальные значения колебательных квантовых чисел нормальных мод равны 4, 3 и 3 для симметричной моды колебания ν_1 , дважды вырожденной моды колебания ν_2 и асимметричной моды колебания ν_3 , соответственно. Число вовлеченных уровней энергии равно 2339. Максимальное значение вращательного квантового числа равно 82.

Таблица 3.5.8. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$N_{\text{искл}}^d$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^e$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^f$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz}^g (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP}^g (10^{-3} см^{-1})
Тэффо и др. [69]	^{17}O	6,11,12	FTS	1.0	99	2	617.5 - 2305.0	0.03 - 0.05	0.01	0.08
Жолма [88]	^{13}C	2,3,5,6	FTS	0.9999992 ^g	63	1	618.2 - 675.0	0.19 - 0.24	0.25	0.32
Люлин и др. [72] (LADIR)	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1-12	FTS	1.0	781	79	1977.0 - 4983.9	0.15 - 1.0	0.66	0.94
Эсплин и др. [91]	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	1,2,3,5,6,7	FTS	0.9999990 ^g	96	3	2203.9 - 2316.1	0.30 - 2.8	1.52	1.61
Балдасси и др. [111]	натуральный	2,5,6	VGIS	0.9999990 ^g	56	4	2229.2 - 2297.5	1.6	2.97	3.20
Борков и др. [38]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1-12	FTS	1.0	1036	0	3234.6 - 4680.1	0.8	0.53	0.86
Тот и др. [68]	^{18}O	2,5,6,10	FTS	1.0	160	4	3476.4 - 4978.8	0.2 - 1.0	0.56	0.69
Динг и др. [49]	^{13}C	2,5,6	FTS	0.9999998 ^g	418	5	4489.2 - 6750.9	0.53 - 1.1	0.74	1.06
Мандин [75]	Венера	1-7	FTS	0.9999938 ^g	46	6	4507.6 - 4736.4	1.2 - 2.5	2.57	3.02
Перевалов и др. [53]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.0	627	9	5875.1 - 6745.0	0.6 - 2.1	1.18	1.72
Перевалов и др. [55]	^{13}C	1-6	CRDS	1.0	231	19	6005.8 - 6768.6	0.7 - 1.5	0.89	1.65
Настоящая работа	^{18}O	1-11	CRDS	1.0	335	0	6044.5 - 6768.6	1.0	0.64	0.88
Кампарг и др. [116]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.0	310	22 ^h	7242.8 - 7917.3	0.61 - 0.80	0.65	1.47
Число подогнанных данных									3927	4259
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана									1819	43
RMS (10^{-3} см^{-1})									0.89	1.17
Безразмерное стандартное отклонение χ									1.43	1.36

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

^b FTS Фурье спектроскопия, VGIS – вакуумный спектрограф, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана;

^d $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки параметров эффективного гамильтониана;

^e $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^f $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^g Корректирующий фактор был определен из анализа с помощью принципа Ритца центров линий изотопических модификаций наиболее распространенных в исследуемом образце;

^h Девятнадцать линий 40014-00001 полосы были исключены из-за межполиадного взаимодействия между 40014 и 60007 состояниями;

Девятнадцать линий полосы 40014-00001 исключили из подгонки параметров эффективного гамильтониана из-за того, что верхнее колебательное состояние 40014 возмущено посредством межполиадного ангармонического взаимодействия с колебательным состоянием 60007 [116]. Используемая полиадная модель эффективного гамильтониана не учитывает этот тип резонансного взаимодействия.

При подгонке варьировались 43 параметра. В результате подгонки достигнуты следующие значения безразмерного стандартного отклонения $\chi=1.36$ и RMS невязок 0.00117 см^{-1} . Невязки вместе с погрешностями измерений представлены на средней панели рисунка 4.5.10.

Изотопическая модификация $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

Первый набор параметров эффективного гамильтониана для изотопической модификации $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, полученный для вычисления положений линий с точностью порядка $0.01\text{-}1 \text{ см}^{-1}$, был опубликован Шеденом и Теффо [124]. С другой стороны, набор параметров эффективного гамильтониана для этой изотопической модификации был недавно получен с помощью изотопической экстраполяции параметров основного изотопа [62]. Параметры этого набора использовались в настоящей работе в качестве начальных значений при подгонке параметров эффективного гамильтониана $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Входной файл измеренных положений линий содержит данные, опубликованные в работах [38, 53, 69, 72, 116], и данные из настоящей работы (Таблица 3.5.9). В сумме, 2008 положений линий были измерены в области между 623 и 7887 см^{-1} . Максимальные значения колебательных квантовых чисел составили значение 3 для всех мод. Максимальное значение вращательного квантового числа J равно 82.

Таблица 3.5.9. Экспериментальные данные для изотопической модификации $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и результаты подгонки.

Ссылка	Образец	Изотопы ^a	Установка ^b	Корректир. фактор	$N_{\text{подг}}^c$	$F_{\text{мин}} - F_{\text{макс}}^d$ (см^{-1})	$\Delta_{\text{мин}} - \Delta_{\text{макс}}^e$ (10^{-3} см^{-1})	RMS_{Ritz} (10^{-3} см^{-1})	RMS_{GIP} (10^{-3} см^{-1})
Тэффо и др. [69]	^{17}O	4,6,11,12	FTS	1.0	81	623.6 - 2281.0	0.03 - 0.20	0.033	0.11
Люлин и др. [72]LADIR)	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	3-12	FTS	1.0	652	2182.0 - 4798.2	0.29 - 1.0	0.37	0.62
Борков и др. [38]	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	1-12	FTS	1.0	775	3379.3 - 4680.4	0.8	0.39	0.78
Настоящая работа	^{18}O	3-11	CRDS	1.0	253	5937.7 - 6714.1	1.0	0.71	1.18
Перевалов и др. [53]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.00000003 ^f	129	5946.4 - 6714.2	0.9 - 1.4	0.94	1.37
Кампарг и др. [116]	^{13}C	2,5,6,10,11	CRDS	1.00000001 ^f	30	7837.4 - 7886.7	0.83	0.71	1.23
Число подогнанных данных								1623	1920
Число уровней энергии, проверенных используя анализ Ритца / число параметров эффективного гамильтониана								874	37
RMS (10^{-3} см^{-1})								0.50	0.84
Безразмерное стандартное отклонение χ								0.97	1.05

Примечания

^a Изотопические модификации, идентифицированные в экспериментальных спектрах, в обозначениях базы данных HITRAN: 1: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 2: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$; 3: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 4: $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$; 5: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 6: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$; 7: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 8: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$; 9: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$; 10: $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$; 11: $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$; 12: $^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$;

^b FTS – Фурье спектроскопия, CRDS - абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе;

^c $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку параметров эффективного гамильтониана. Все линии были включены;

^d $F_{\text{мин}}$ и $F_{\text{макс}}$ – минимальное и максимальное значения волновых чисел в данном источнике;

^e $\Delta_{\text{мин}}$ и $\Delta_{\text{макс}}$ - минимальное и максимальное значения погрешностей измерения в данном источнике;

^f Корректирующий фактор был определен из анализа с помощью принципа Ритца центров линий изотопических модификаций наиболее распространенных в исследуемом образце.

В процессе подгонки варьировались 33 параметра. В результате подгонки достигнуты следующие значения безразмерного стандартного отклонения $\chi=1.05$ и RMS невязок 0.00084 см^{-1} . Невязки вместе с погрешностями измерений представлены на нижней панели рисунка 3.5.10.

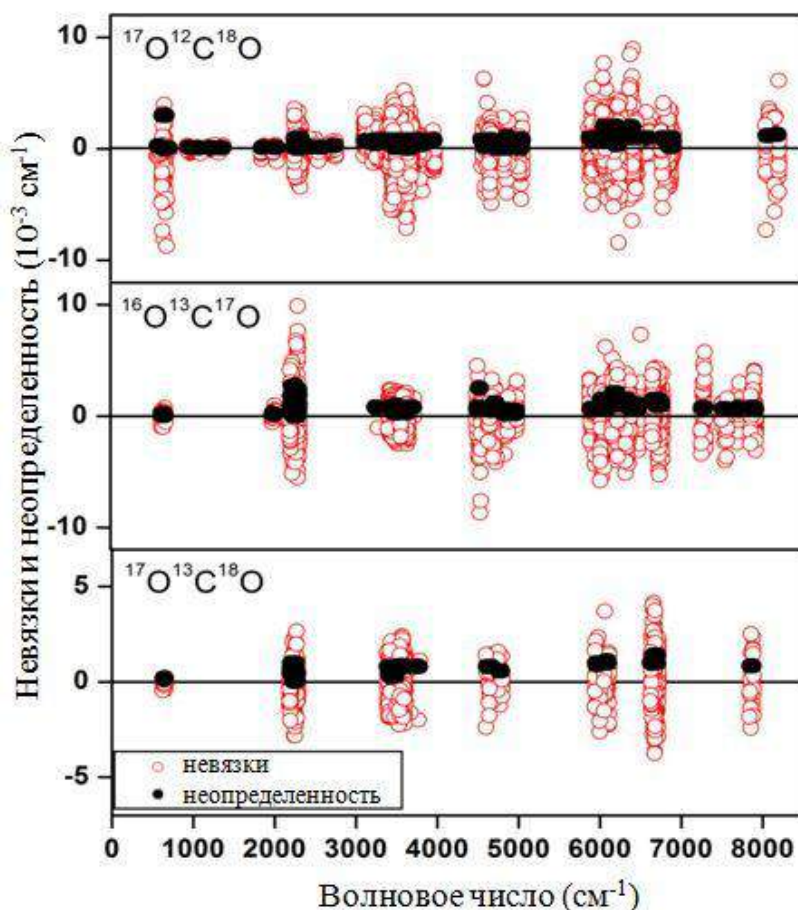


Рис. 3.5.10. Невязки (открытые кружки) и погрешности измерений (полные кружки) положений линий, используемые во входном файле данных для подгонки параметров эффективного гамильтониана для изотопических модификаций $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Новые измеренные в настоящей работе положения линий позволили улучшить наборы параметров эффективного гамильтониана для 9 изотопических модификаций. Эти результаты опубликованы в работах: [8] ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$), [7] ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$), [38] ($^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$), [9] ($^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$). Качество вычисленных положений линий с использованием новых наборов параметров эффективных гамильтонианов демонстрируется на рисунке 3.5.11. На данном рисунке также отмечены

несколько полос молекул $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, которые были идентифицированы после определения параметров эффективного гамильтониана.

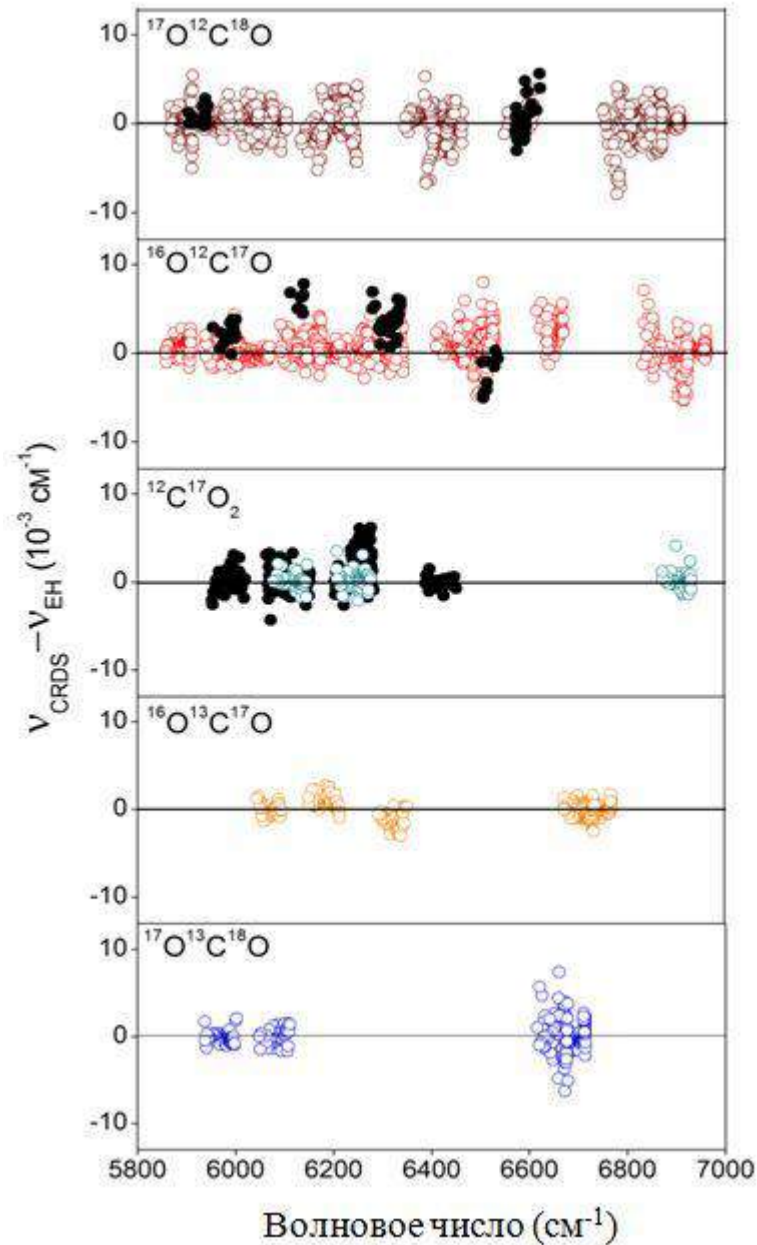


Рис. 3.5.11. Невязки между измеренными и вычисленными с помощью эффективных гамильтонианов положениями линий в области $5800 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$. Черными кружками отмечены несколько полос, которые не были включены во входные файлы данных при подгонке параметров эффективных гамильтонианов: $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (11121-01101, 12221-01101, 20021-01101), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (11121-01101, 32211-02201, 32212-02201, 32213-02201) и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ (30011-00001, 30014-00001, 31112-01101, 31113-01101).

3.6. Глобальное моделирование интенсивностей спектральных линий

В данном параграфе представлены результаты глобального моделирования интенсивностей спектральных линий для изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$. Глобальное моделирование проводилось в рамках метода эффективных операторов с использованием оператора эффективного дипольного момента. Этот оператор представляет собой линейную комбинацию, разрешенную по симметрии, элементарных колебательных и вращательных базисных операторов, выписанную до заданного порядка теории возмущений. Параметры этих операторов были найдены в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий, опубликованным в литературе и полученным в настоящей работе. Детали могут быть найдены в главе 1 настоящей диссертации.

Необходимо отметить, что модель эффективного дипольного момента предполагает использование так называемого сериального подхода, в котором все полосы распадаются на серии $\Delta P = P' - P$, где $P = 2V_1 + V_2 + 3V_3$ — это номер полиады (V_1, V_2, V_3 — колебательные квантовые числа), интенсивности линий которых определяются своим собственным набором параметров эффективного дипольного момента. Все полосы, рассматриваемые в настоящей работе, принадлежат трем сериям $\Delta P = 8, 9$ и 10 .

При моделировании интенсивностей линий изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ использовались собственные функции эффективных гамильтонианов, которые были получены в параграфе 3.5 настоящей диссертации в результате моделирования центров линий. Для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ эти собственные функции были взяты из работы [38].

Изотопическая модификация $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

Экспериментальные интенсивности для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ были собраны в файл данных из настоящей работы и из работ [58,73]. Тот и др.[73] измерили 21 полосу в области 2200 - 7000 cm^{-1} с помощью McMath-Pierce Фурье спектрометра и образца, обогащенного ^{18}O . Три из этих полос, а именно 00031-00001, 30012-00001 и 30013-00001, попали в исследуемую область. Эти три полосы принадлежат серии $\Delta P=9$, а общее число измеренных для них интенсивностей линий составило 175. Сонг и др. [58] измерили 96 интенсивностей линий для полос 20021-00001 и 20022-00001, принадлежащих $\Delta P=10$ серии, с помощью CRDS спектрометра. Интенсивности линий, измеренные в настоящей работе, охватывают серии $\Delta P=8, 9$ и 10 .

Данные из работ [7, 58, 73] были разделены на три файла данных для серий $\Delta P = 8, 9$ и 10 . Для интенсивностей линий из настоящей работы [7] были приняты следующие значения для погрешностей измерения: 3% для интенсивностей выше 10^{-26} см/молекулу, 7% для интенсивностей, попадающих в интервал 10^{-27} - 10^{-26} см/молекулу, и 20% для интенсивностей менее 10^{-27} см/молекулу. Погрешность измерения для данных из работы [58] составляет величину от 3% до 6%. В работе [73] представлены погрешности измерения интенсивностей для каждой индивидуальной линии.

Экспериментальные данные и результаты подгонки интенсивностей для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ представлены в таблице 3.6.1. Источники измеренных данных и погрешности измерения представлены во второй и третьей колонках. Число подогнанных и исключенных из подгонки линий представлены в 4 и 5 колонках, соответственно. Безразмерные стандартные отклонения подгонок χ , а также *RMS* в процентах даны в 6 и 7 колонках.

Наблюдаемые данные, использованные в подгонке интенсивностей $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, приведены в таблице 15 (Приложение 1).

Таблица 3.6.1. Результаты глобальной подгонки интенсивностей спектральных линий для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

ΔP	Ссылка	Точность (%)	$N_{\text{подг}}^a$	$N_{\text{искл}}^b$	χ^c	RMS^d (%)
8	Настоящая работа	3.0 - 20.0	467	88	1.18	11.1
9	Настоящая работа	3.0 - 20.0	5415	195	1.14	15.2
	Тот и др. [73]	2.5 - 10.7	163	12		3.2
10	Настоящая работа	7.0 - 20.0	201	52	1.20	14.8
	Сонг и др. [58]	2.0 - 6.0	76	20		7.0

Примечания

^a $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку;

^b $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки;

^c χ – безразмерное стандартное отклонение;

^d RMS – среднеквадратическое отклонение для данного источника;

Из таблицы 3.6.1 следует, что безразмерные стандартные отклонения для всех серий близки к единице. Это означает, что полученные наборы параметров эффективного дипольного момента воспроизводят экспериментальные интенсивности линий с экспериментальной точностью.

Подогнанные параметры эффективного дипольного момента даны в таблице 3.6.2. Интенсивности параллельных полос ($\Delta l_2=0$) серии $\Delta P=8$ определяются, главным образом, параметром M_{102} . В случае серии $\Delta P=9$, главные вклады в интенсивности линий параллельных и перпендикулярных полос дают параметры M_{003} , M_{301} и M_{112} , соответственно. Интенсивности линий серии $\Delta P=10$ определяются, главным образом, параметрами M_{202} и M_{500} .

Обнаружено, что полоса 50006-00001, которая принадлежит к серии $\Delta P = 10$, не может быть подогнана вместе с другими полосами этой серии. Причина в том, что верхнее состояние 50006 ($P=10$) возмущено состоянием 30013 ($P=9$). Так как наша модель эффективного гамильтониана не описывает это межполиадное взаимодействие, полученные собственные вектора состояния 50006 не могут быть использованы для моделирования измеренных интенсивностей. В результате, наши подогнанные параметры эффективного дипольного момента сильно недооценивают интенсивности полосы 50006-00001.

Таблица 3.6.2. Параметры эффективного дипольного момента

Параметр ^a	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	Δl_2	Значение ^b	Порядок
$\Delta P=8$						
M	1	0	2	0	-0.20058(28)	10^{-3}
κ_2	1	0	2	0	-0.106(28)	10^{-1}
M	0	2	2	0	0.871(13)	10^{-5}
$\Delta P=9$						
M	3	0	1	0	-0.26221(19)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	-0.162(15)	10^{-1}
κ_2	3	0	1	0	-0.823(77)	10^{-2}
b_J	3	0	1	0	0.227(16)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.24098(71)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.1173(20)	10^{-5}
M	0	6	1	0	0.341(31)	10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30508(22)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	-0.180(27)	
κ_2	0	0	3	0	0.202(10)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.22292(32)	10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.3925(86)	10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.1018(11)	10^{-5}
b_J	0	3	2	1	0.1266(60)	10^{-1}
M	2	-1	2	1	0.175(20)	10^{-5}
b_J	2	-1	2	1	0.326(70)	10^{-1}
M	0	4	1	1	-0.782(65)	10^{-6}
b_J	0	4	1	1	0.68(26)	10^{-2}
$\Delta P=10$						
M	2	0	2	0	-0.19407(76)	10^{-4}
M	1	2	2	0	0.2057(78)	10^{-5}
M	5	0	0	0	-0.15399(65)	10^{-5}
M	4	2	0	0	0.1317(87)	10^{-6}

^a Параметры M даны в Дебаях, κ_i и b_J параметры безразмерны.

^b Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

На рисунке 3.6.3 представлено сравнение между экспериментальными данными изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и вычисленными данными, включенными в настоящую версию банка данных CDSO [3]. Это сравнение показывает важные недостатки списка линий CDSO:

1. Полосы серии $\Delta P=8$ в области 5900 см^{-1} отсутствуют в базе данных CDSO из-за того, что соответствующие параметры эффективного дипольного момента не были определены.
2. Полоса 11121-00001 в области 6200 см^{-1} отсутствует в базе данных CDSO из-за того, что соответствующие параметры эффективного

дипольного момента серии $\Delta P=9$ не были определены до настоящей работы.

Стоит отметить, что список линий изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, представленный в базах данных HITRAN 2008 [50] или GEISA [125] в исследуемой области, является идентичным к списку линий базы данных CDSD, и поэтому в этих базах данных наблюдаются аналогичные недостатки.

На рисунке 3.6.4 представлено сравнение между экспериментальными данными изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и данными этой молекулы из базы данных HITRAN 2008 [50]. Шкала интенсивностей на данном графике соответствует концентрации 3.947×10^{-3} .

Одним из главных улучшений спектроскопических баз данных углекислого газа в результате настоящих измерений будет включение в них полос серии $\Delta P=8$ изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5900 см^{-1} , которые отсутствуют в настоящих версиях CDSD, HITRAN и GEISA. Эти полосы могут существенно влиять на пропускание углекислого газа в окне прозрачности 1.70 мкм планеты Венера.

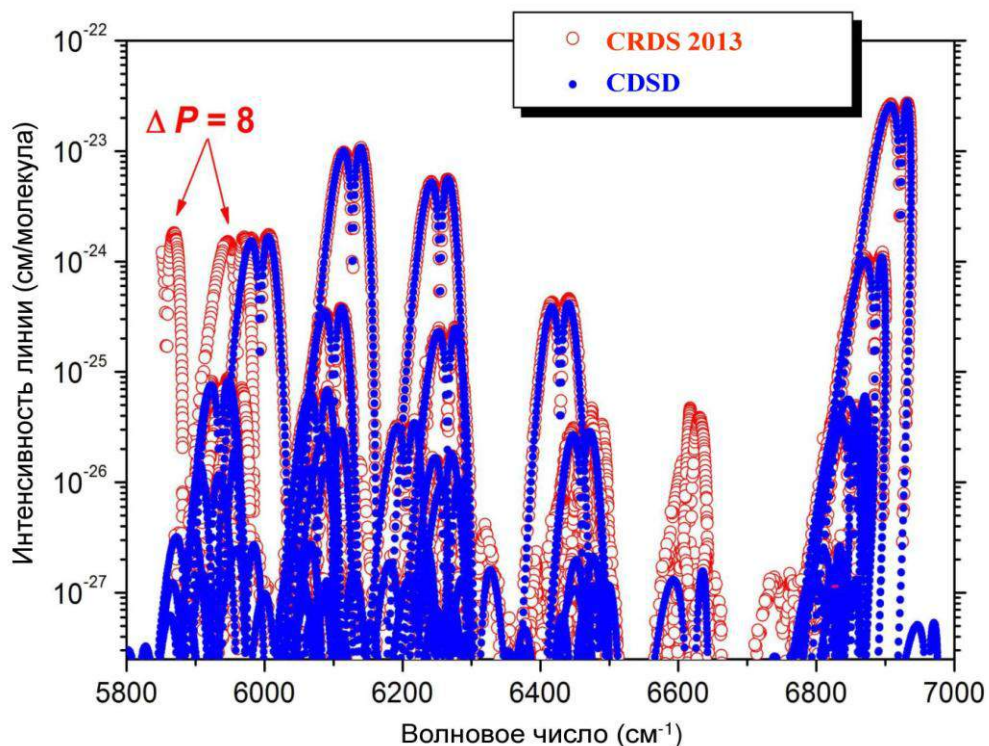


Рис. 3.6.3. Сравнение между экспериментальными данными изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и вычисленными данными, включенными в настоящую версию банка данных CDSD [3].

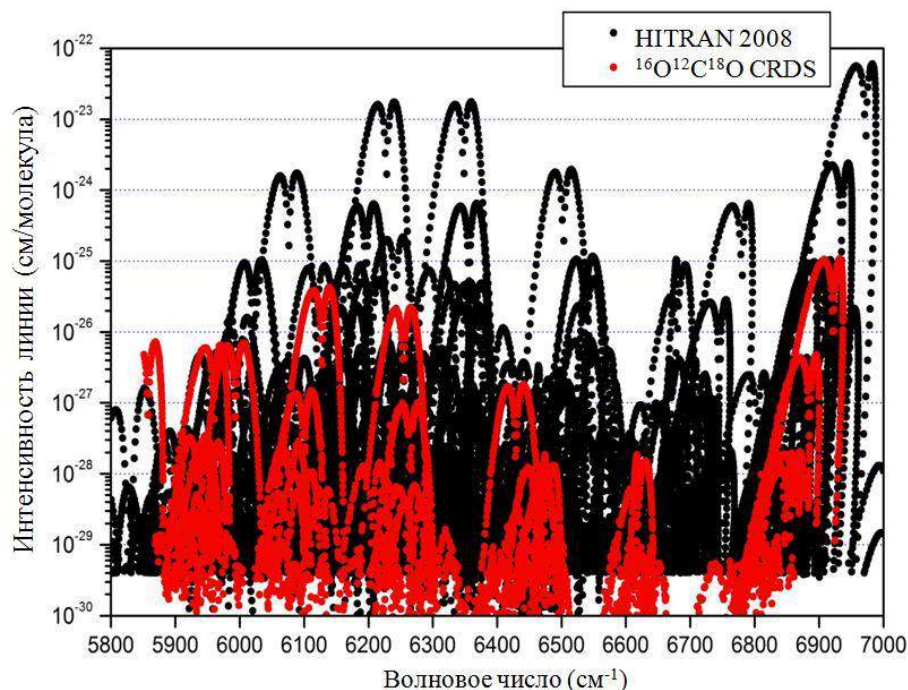


Рис. 3.6.4. Сравнение между экспериментальными данными изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и данными этой молекулы, представленными в базе данных HITRAN 2008 [50]. Шкала интенсивностей на данном графике соответствует концентрации 3.947×10^{-3} .

Изотопические модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

Все полосы, идентифицированные для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в области $5851\text{--}6990\text{ cm}^{-1}$, соответствуют серии $\Delta P=9$. Предыдущие измерения интенсивностей в данной области ограничены пятью полосами 00031-00001, 01131-01101 и $3001i\text{--}00001$ ($i=2\text{--}4$) для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ [73], тогда как для изотопических модификаций $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ измерения отсутствуют.

В работе [73] представлены погрешности измерения интенсивностей для каждой из 198 линий. Для интенсивностей линий изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, полученных в настоящей работе, погрешности измерения были установлены на значении 10% для всех линий, включенных в подгонку параметров эффективного дипольного момента.

Качество восстановления данных для полос $3001i\text{--}00001$ ($i=2\text{--}4$) изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ показано на рисунке 3.6.5.

Экспериментальные данные и результаты подгонки интенсивностей для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ представлены в таблице 3.6.6.

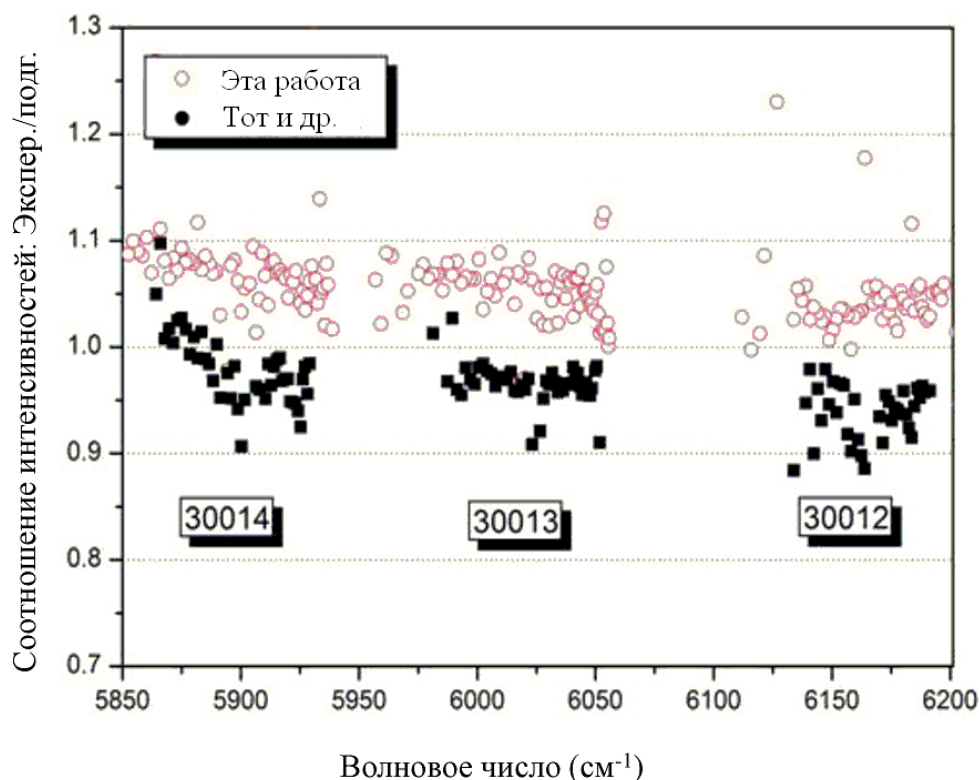


Рис. 3.6.5. Отношения измеренных и подогнанных интенсивностей линий для полос 3001*i*-00001 (*i*= 2-4) изотопической модификации $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Экспериментальные значения, полученные в настоящей работе (открытые кружки) и в работе [73] (полные квадраты).

Таблица 3.6.6. Результаты моделирования интенсивностей спектральных линий для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Изотопы	Ссылка	Точность (%)	$N_{\text{подг}}^a$	$N_{\text{искл}}^b$	χ^c	RMS (%) ^d
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	Настоящая работа	10	2739	118	1.21	12.2
	Тот и др.[73]	2.5 - 25.0	198	0		4.9
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	Настоящая работа	10	536	36	1.08	10.7
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Настоящая работа	10	1262	116	1.03	10.9

Примечания

^a $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку;

^b $N_{\text{искл}}$ – число линий, исключенных из подгонки;

^c χ – безразмерное стандартное отклонение;

^d RMS – среднеквадратическое отклонение для данного источника.

Из таблицы 3.6.6 следует, что для всех экспериментальных источников величина RMS близка к точности измерения. Подогнанные параметры эффективного дипольного момента даны в таблице 3.6.7.

Таблица 3.6.7. Параметры эффективного дипольного момента для серии $\Delta P=9$ изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Параметр ^a	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	Δl_2	Значение ^b			Порядок
					$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	
$\Delta P=9$								
M	3	0	1	0	-0.26637(45)	-0.2564(11)	-0.25139(59)	10^{-3}
κ_1	3	0	1	0	0.91(34)			10^{-2}
κ_2	3	0	1	0	0.99(18)			10^{-3}
b_J	3	0	1	0	0.371(50)		0.297(80)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2323(26)	0.2433(78)	0.2376(35)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.01051(67)		-0.676(96)	10^{-6}
b_J	1	4	1	0	0.21(11)			10^{-3}
M	0	6	1	0	0.559(69)			10^{-7}
M	0	0	3	0	0.29413(69)	0.3086(18)	0.3130(13)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0	-0.167(41)	-0.146(17)	-0.229(12)	
κ_2	0	0	3	0	0.370(15)	0.168(33)	0.233(35)	10^{-1}
M	1	1	2	1	0.23433(64)	0.2462(27)	0.2075(14)	10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.350(11)		0.306(50)	10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.0992(16)		-0.1018(49)	10^{-5}
b_J	0	3	2	1	0.1199 (76)		0.226(36)	10^{-1}
M	2	-1	2	1	0.235(10)			10^{-5}
M	0	4	1	1	-0.74(23)			10^{-6}

^a Параметры M даны в Дебаях, κ_i и b_J параметры безразмерны.

^b Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

Изотопические модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$

Для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ранее не было измерений интенсивностей линий в области 5850-7000 cm^{-1} . Измеренные интенсивности линий для вышеперечисленных пяти изотопических модификаций охватывают серии $\Delta P=8$ и 9.

Вследствие слабости линий из-за очень низкой концентрации в образце пяти изотопических модификаций с кислородом ^{17}O , для погрешностей измерения интенсивностей линий было использовано значение 10 %. Так как нет никакого другого экспериментального источника с измеренными

интенсивностями линий для рассматриваемых изотопических модификаций в этой области, обоснованность этого предположения не может быть проверена. Характеристики входных данных и результаты подгонок интенсивностей представлены в таблице 3.6.8. Подогнанные наборы параметров эффективного дипольного момента для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ даны в таблице 3.6.9. Измеренные данные, использованные в подгонке интенсивностей изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, приведены в таблице 16 (Приложение 1).

Как уже было отмечено в параграфе 3.4, интенсивности линий изотопической модификации $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, идентифицированные в спектре воды, обогащенном ^{17}O [81], не были определены и поэтому соответствующие линии не были включены в подгонку.

Таблица 3.6.8. Результаты моделирования интенсивностей спектральных линий изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

Изотоп	ΔP	$N_{\text{полоса}}^a$	$N_{\text{подг}}^b$	$N_{\text{вар}}^c$	χ	RMS (%)
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	8	2	201	2	1.18	11.8
	9	18	1396	10	0.95	9.5
$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	8	1	53	1	0.74	7.3
	9	18	1446	10	0.82	8.2
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	9	5	268	4	0.80	7.9
$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	9	4	230	4	0.99	9.9
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	9	3	164	4	1.22	12.1

Примечания

^a $N_{\text{полоса}}$ – число полос, включенных в подгонку;

^b $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку;

^c $N_{\text{вар}}$ – число варьируемых параметров.

Таблица 3.6.9. Значения параметров эффективного дипольного момента для серий $\Delta P=8$ и 9 изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

Параметр ^a	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Значение ^b					Порядок
					$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	
$\Delta P=8$										
M	1	0	2	0	-0.10435(38)	-0.10789(54)				10^{-3}
M	0	2	2	0	0.434(19)					10^{-5}
$\Delta P=9$										
M	3	0	1	0	-0.25995(35)	-0.26652(41)	-0.23389(10)	-0.2546(16)	-0.2539(19)	10^{-3}
b_J	3	0	1	0	0.307(42)		0.55(19)	1.19(26)	0.505(24)	10^{-3}
M	2	2	1	0	0.2351(19)	0.2463(22)	0.2190(75)	0.284(20)	0.245(18)	10^{-4}
M	1	4	1	0	-0.1177(57)	-0.0931(67)				10^{-5}
M	0	6	1	0	0.379(92)	0.721(93)				10^{-7}
M	0	0	3	0	0.30688(73)	0.30398(10)	0.29755(92)	0.3105(12)	0.3002(25)	10^{-3}
κ_1	0	0	3	0		-0.146(17)				
κ_2	0	0	3	0		0.107(31)				10^{-1}
M	1	1	2	1	0.21301(81)	0.22355(76)				10^{-4}
b_J	1	1	2	1	0.317(23)	0.269(13)				10^{-2}
M	0	3	2	1	-0.983(30)	-1.090(26)				10^{-6}
b_J	0	3	2	1	0.875(18)					10^{-2}

^a Параметры M даны в Дебаях, κ_i и b_J параметры безразмерны.

^b Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

3.7. Выводы

В данном параграфе приводятся основные результаты, полученные при анализе спектра поглощения высокого разрешения молекулы углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 1.71-1.43 мкм. Цель данного исследования заключалась в получении более точных и полных списков параметров спектральных линий в этой области для уточнения наборов параметров эффективных гамильтонианов и эффективных дипольных моментов, которые будут использованы для генерации новой версии базы данных CDSD.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в трех работах [7-9].

Спектр углекислого газа, обогащенный ^{18}O , зарегистрирован при комнатной температуре с помощью CRDS спектрометра в области 5851-6990 cm^{-1} . Общее количество идентифицированных спектральных линий в спектре составило величину 19526. Эти линии принадлежат 301 полосе 11 изотопических модификаций углекислого газа: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

Более 140 полос различных изотопических модификаций зарегистрировано

впервые. Большинство из этих полос имеют интенсивности порядка 10^{-28} - 10^{-30} см/молекулу.

В исследованной спектральной области наблюдаются резонансные взаимодействия колебательных состояний для 6 изотопических модификаций углекислого газа: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Наиболее значительным является возмущение горячей полосы 31112-01101 изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ очень слабой горячей полосой 51105-01101. Вследствие этого возмущения нам удалось идентифицировать несколько экстремальных линий последней полосы.

Получены точные спектроскопические константы для 211 полос девяти изотопических модификаций, которые принадлежат к сериям $\Delta P = 8, 9$ и 10 и включают в себя большое число горячих полос, дающих доступ к полиадам вплоть до $P = 13$. Полученные константы позволяют восстанавливать экспериментальные центры линий с точностью 5×10^{-4} см $^{-1}$, что сравнимо с экспериментальной погрешностью определения центров линий 1×10^{-3} см $^{-1}$.

Новые измеренные положения линий для 7 изотопических модификаций наряду с другими литературными данными были включены в глобальную подгонку положений линий, выполненную в рамках метода эффективного гамильтониана. Полученные наборы параметров эффективных гамильтонианов воспроизводят экспериментальные центры линий с точностью на уровне 0.001 см $^{-1}$.

На основе измеренных в настоящей работе интенсивностей линий были найдены параметры эффективного дипольного момента серий полос $\Delta P = 8, 9$ и 10 для 9 изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Отметим, что впервые проведены измерения интенсивностей линий для изотопических модификаций $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5851 - 6990 см $^{-1}$. Найденные параметры эффективного дипольного момента восстанавливают интенсивности линий с экспериментальной точностью, заявленной для каждой изотопической модификации молекулы углекислого газа.

Одним из главных улучшений спектроскопических баз данных углекислого газа в результате настоящих измерений будет включение в них полос серии $\Delta P=8$ изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5900 см^{-1} , которые отсутствуют в настоящих версиях CDSD, HITRAN и GEISA. Эти полосы могут существенно влиять на пропускание углекислого газа в окне прозрачности 1.70 мкм планеты Венера.

Проведенное в настоящей работе глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа будет использовано для создания новой версии банка данных CDSD. Данные, полученные для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, включены в последнюю версию банка данных HITRAN [6].

ГЛАВА 4. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ 7909-8370 CM^{-1}

4.1. Введение

В данной главе приводятся основные результаты анализа спектра поглощения углекислого газа с естественным содержанием изотопов в области 7909-8370 cm^{-1} (1.26-1.19 μm).

Исследования спектров поглощения углекислого газа в ближней инфракрасной области с помощью высокочувствительного CRDS спектрометра в области 5850–7920 cm^{-1} были выполнены в работах [7-9, 49, 51-59, 116]. Спектры были записаны не только с естественным содержанием углекислого газа [49, 54-59], но также с образцами, обогащенными ^{13}C [51-53, 115] и ^{18}O [7-9].

Цель данной части работы заключалась в анализе спектра высокого разрешения углекислого газа с естественным содержанием изотопов, зарегистрированного с помощью высокочувствительного CRDS спектрометра в области 7909-8370 cm^{-1} , и в проведении моделирования интенсивностей линий ряда редких изотопических модификаций углекислого газа на основе новой полученной информации.

Описание экспериментальной части данной работы и метод обработки данных описаны в параграфе 2.3 настоящей диссертации.

В результате идентификации спектра поглощения в области 7909-8370 cm^{-1} было получено 3425 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 61 колебательной полосе 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Общее количество идентифицированных линий в спектре составило величину 4820, из которых 1057 линий принадлежат различным изотопическим модификациям молекулы воды. Линии воды были идентифицированы с помощью списка линий из базы данных HITRAN [50]. Около 7 % линий с интенсивностями менее 2×10^{-28} $\text{cm}^2/\text{молекулу}$ не были идентифицированы. Мы полагаем, что они принадлежат неустановленным примесям или линиям воды, отсутствующим в базе данных

HITRAN[50].

Идентификация линий углекислого газа была проведена на основе предсказаний, выполненных с помощью эффективных гамильтонианов для каждой изотопической модификации [106]. Параметры эффективных гамильтонианов были взяты из следующих работ: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [54], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [49], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [7], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [38], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [8] и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [9]. В изученной спектральной области все колебательно-вращательные полосы 6 изотопических модификаций соответствуют серии $\Delta P=11$. Интенсивности линий были предсказаны, используя набор параметров эффективного гамильтониана серии $\Delta P=11$ основной изотопической модификации [58]. Расчетные списки линий для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ идентичны к тем, которые были включены в банк данных CDSD [3] и в последнюю версию базы данных HITRAN [6]. Отметим, что в базе данных HITRAN2012 отсутствуют данные для $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ изотопических модификаций в области $7909\text{--}8370\text{ см}^{-1}$. Для проведения идентификации спектра была использована программа ASSIGNMENT, основанная на нахождении соответствий между экспериментальным и предсказанным списками линий для каждой изотопической модификации молекулы углекислого газа.

На рисунке 4.1.1. показано сравнение между измеренными и предсказанными спектрами для молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Экспериментальные списки линий для 6 изотопических модификаций представлены как дополнительные материалы в работе [10]. Они включают экспериментальные и вычисленные интенсивности и положения линий с соответствующей колебательно-вращательной идентификацией. Отметим, что интенсивности линий, предсказанные с помощью набора параметров эффективного дипольного момента серии $\Delta P=11$, полученного в работе [58], были использованы для рисунка 4.1.1. (правая панель), в то время как в дополнительном материале работы [10] представлены интенсивности, вычисленные с помощью полученных в данной работе параметров эффективного дипольного момента.

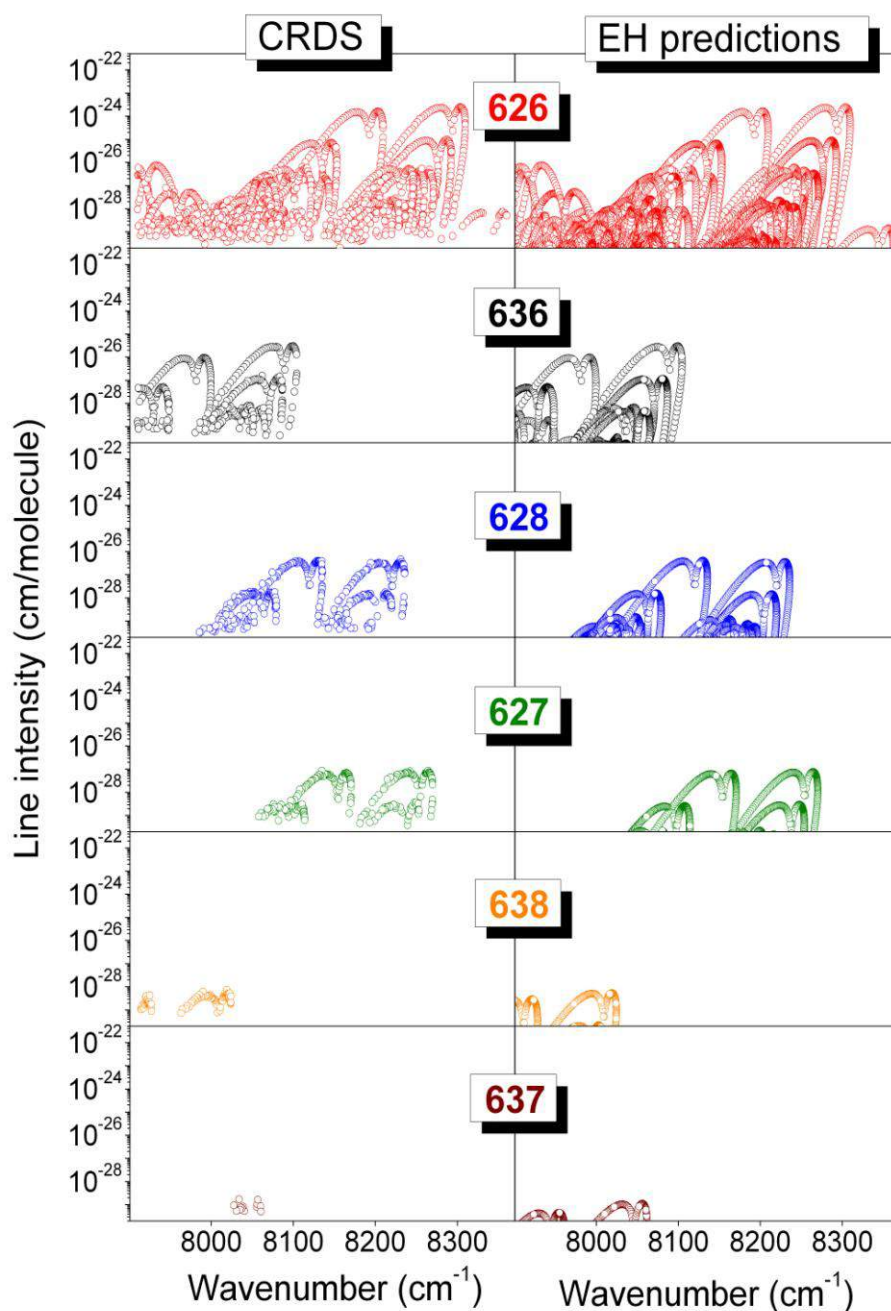


Рис. 4.1.1. Сравнение экспериментальных (левые панели) и предсказанных (правые панели) списков линий для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (626), $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (636), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (628), $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ (627), $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ (638) и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ (637).

В результате подгонки к измеренным положениям линий (смотри выражение 3.2.1) были получены точные спектроскопические константы для 57 колебательно-вращательных полос. Вращательные константы нижнего

состояния фиксировались их литературными значениями [64]. Так как e и f подуровни могли быть возмущены по-разному, они были подогнаны независимо. В случае верхних состояний, наблюдающихся через различные полосы и ветви, глобальная подгонка была выполнена для того, чтобы получить уникальные наборы параметров для каждого верхнего состояния. Отметим, что 28 верхних колебательных состояний для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа были обнаружены впервые в настоящем анализе.

В таблицах 10-14 (Приложение 1) представлены полученные спектроскопические константы для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Константы нижнего состояния даны в верхней части этих таблиц. Результаты сгруппированы согласно полиадному квантовому числу верхних состояний и упорядочены в порядке возрастания энергии верхнего колебательного состояния. Отметим, что в эти таблицы были включены несколько полос изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, для которых ограниченный набор данных помешал получить спектроскопические константы. Для этих полос константы верхнего состояния были предсказаны с использованием глобального эффективного гамильтониана. Типичные значения RMS подгонок порядка $6 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ находятся в согласии с экспериментальной точностью положений линий ($\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). Списки измеренных положений линий с идентификацией и невязками представлены в дополнительных материалах в работе [10]. Эти файлы включают для каждой полосы: подогнанные спектроскопические константы верхнего состояния с соответствующими ошибками (в % и в см^{-1}), константы нижнего состояния и значения RMS вместе с измеренными и вычисленными значениями положений линий.

В качестве иллюстрации высокой предсказательной способности метода эффективного гамильтониана на рисунке 4.1.2. представлено сравнение невязок ($v_{\text{набл.}} - v_{\text{подг.}}$) для полосы 10031-00001 изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, в случае которой вращательные переходы были зарегистрированы до $J = 88$. Невязки были вычислены с помощью значений из базы данных CDSD и

спектроскопических констант, полученных в работе [126].

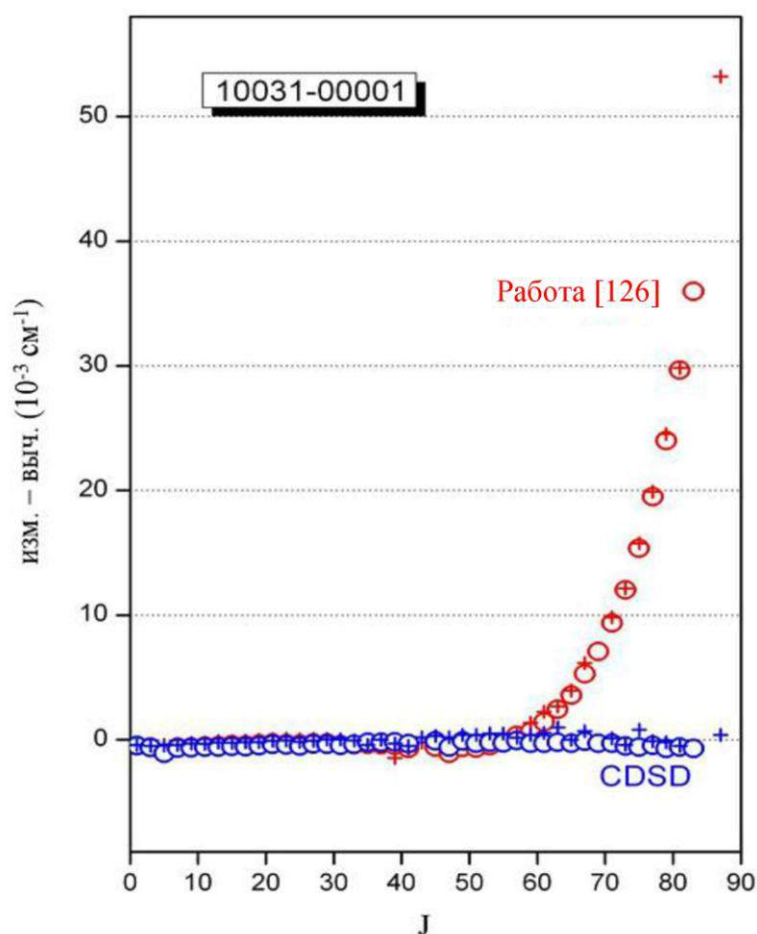


Рис.4.1.2. Невязки между положениями линий полосы 10031-00001 изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, измеренные с помощью CRDS спектрометра, до $J_{\text{макс}} = 88$ и (i) соответствующими значениями CDSB (голубые кресты и кружки); (ii) значениями, вычисленными с помощью спектроскопических констант [126] (красные кресты и кружки). Кружки и кресты соответствуют значениям J для P(J+1) и R(J-1) линий, соответственно.

Для 61 полосы, идентифицированной в данной работе, было обнаружено только одно резонансное возмущение, а именно, наблюдалось резонансное взаимодействие Кориолиса между состояниями 21122 и 32211, принадлежащими параде $P=11$. Пересечение уровней энергии наблюдается при $J=29$ и 32 для e и f подуровней, соответственно. Это возмущение уже было идентифицировано в работе [58].

На рисунке 4.1.3 представлены предсказанные и измеренные параметры линий полос 32211-00001 и 21122-00001 (верхняя и нижняя панель,

соответственно), полученные в настоящей работе и (в области $7860\text{--}7917\text{ см}^{-1}$) в работе [58]. Данный рисунок демонстрирует очень хорошее согласие экспериментальных данных в области перекрывания $7909\text{--}7917\text{ см}^{-1}$.

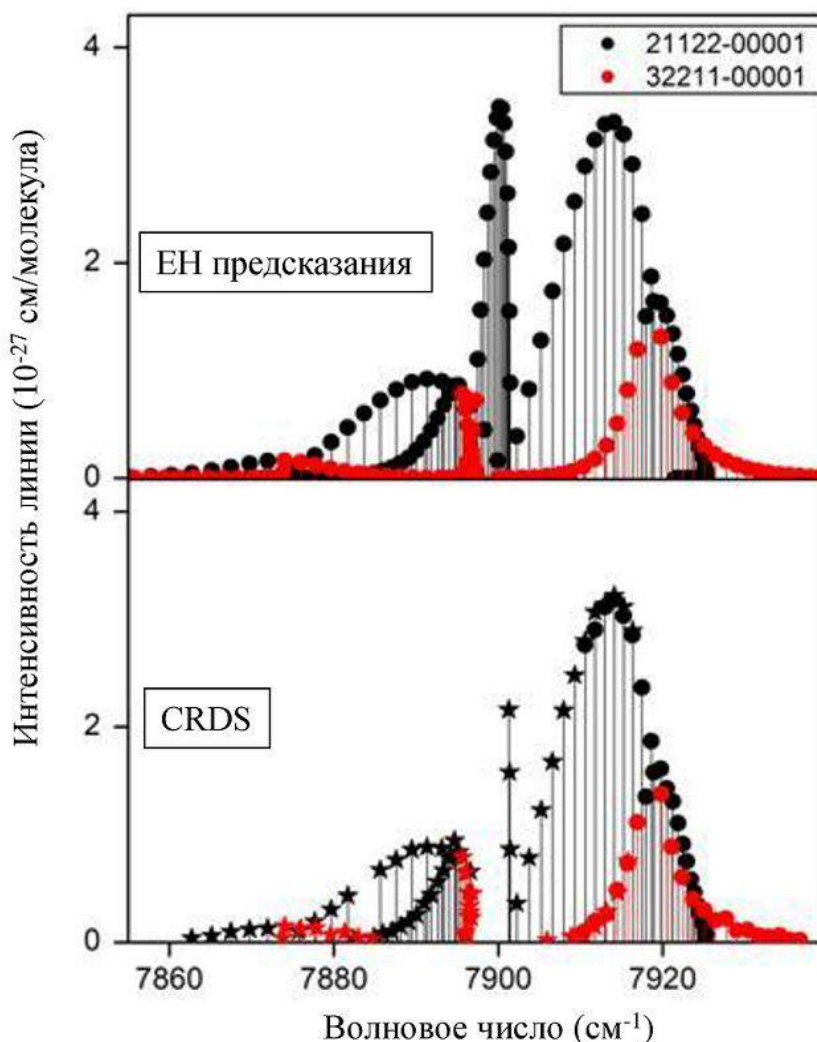


Рис. 4.1.3. Предсказанные (верхняя панель) и измеренные (нижняя панель) параметры линий полос 32211-00001 и 21122-00001. Параметры, измеренные в настоящей работе, представлены черными кружками, а те, измеренные в области $7860\text{--}7917\text{ см}^{-1}$ в работе [58], красными звездами. Отметим, что часть Q ветви отсутствует из-за разрыва в спектре [58].

4.2. Сравнение полученных экспериментальных данных с данными, представленными в литературе

Общее количество идентифицированных спектральных линий в диапазоне $1.26\text{--}1.19\text{ мкм}$ составило величину 3425 для 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа. В таблице 4.2.1. представлено сравнение числа полос и переходов, полученных в настоящей работе и имеющих в литературе.

Все измеренные в данной работе полосы соответствуют серии $\Delta P=11$ и включают большое количество горячих полос, дающих доступ к верхним уровням $P=15$.

Таблица 4.2.1. Сравнение числа переходов и полос для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, полученных в настоящей работе и представленных в литературе в области 7909-8370 cm^{-1} .

Изотопы	Предыдущие работы/Эта работа	Техника/образец	Число переходов	Число полос
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Сонг и др. [58]	CRDS ^a /натуральный	18	3
	Гивер и др. [127]	FTS ^b /натуральный	22	2
	Тэффо и др. [128]	FTS/натуральный	66	2
	Мандин [75]	FTS/Венера	432	13
	Миллер и др. [126]	FTS/натуральный	не указано	2
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	2027	37
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	Кампарг и др. [116]	CRDS/ ¹³ C	27	5
	Мандин [75]	FTS/Венера	171	4
	Динг и др. [49]	FTS/ ¹³ C	242	4
	Миллер и др. [66]	FTS/ ¹³ C	не указано	2
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	442	9
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	Мандин [75]	FTS/Венера	148	2
	Ванг и др. [74]	FTS/ ¹⁸ O	178	2
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	548	8
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	Мандин [75]	FTS/Венера	54	2
	Голебиовский и др. [123]	OPO-Femto-FT-CEAS ^c / ¹⁷ O	264	3
	Люлин и др. [72]	FTS/ ¹⁷ O	263	3
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	303	4
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	Динг и др. [76]	FTS/ ¹³ C	48	1
	Кампарг и др. [116]	CRDS/ ¹³ C	11	1
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	92	2
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	Кампарг и др. [116]	CRDS/ ¹³ C	10	2
	Настоящая работа	CRDS/натуральный	13	1

Примечания

^aCRDS – Абсорбционная спектроскопия затухания во внешнем высокочастотном резонаторе;

^bFTS – Фурье спектроскопия;

^cOPO-Femto-FT-CEAS – Спектроскопия резонаторного увеличения поглощения с использованием фемтосекундных лазеров.

В случае изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ было идентифицировано 2027 переходов, которые соответствуют 37 колебательно-вращательным полосам. Полученный список линий представлен на рисунке 4.2.2. вместе с предыдущими измерениями, выполненными с помощью Фурье спектроскопии [75, 126-128] и CW-CRDS спектроскопии [58]. Двадцать три из тридцати семи

полос $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ были впервые зарегистрированы в настоящей работе.

Из рисунка 4.2.2. видно, что большее число переходов наблюдается в ранее изученных полосах. В качестве примера, для полосы 10031-00001 нам удалось измерить переходы до $J=88$, тогда как предыдущие измерения были ограничены до $J=64$ [75] и $J=45$ [126].

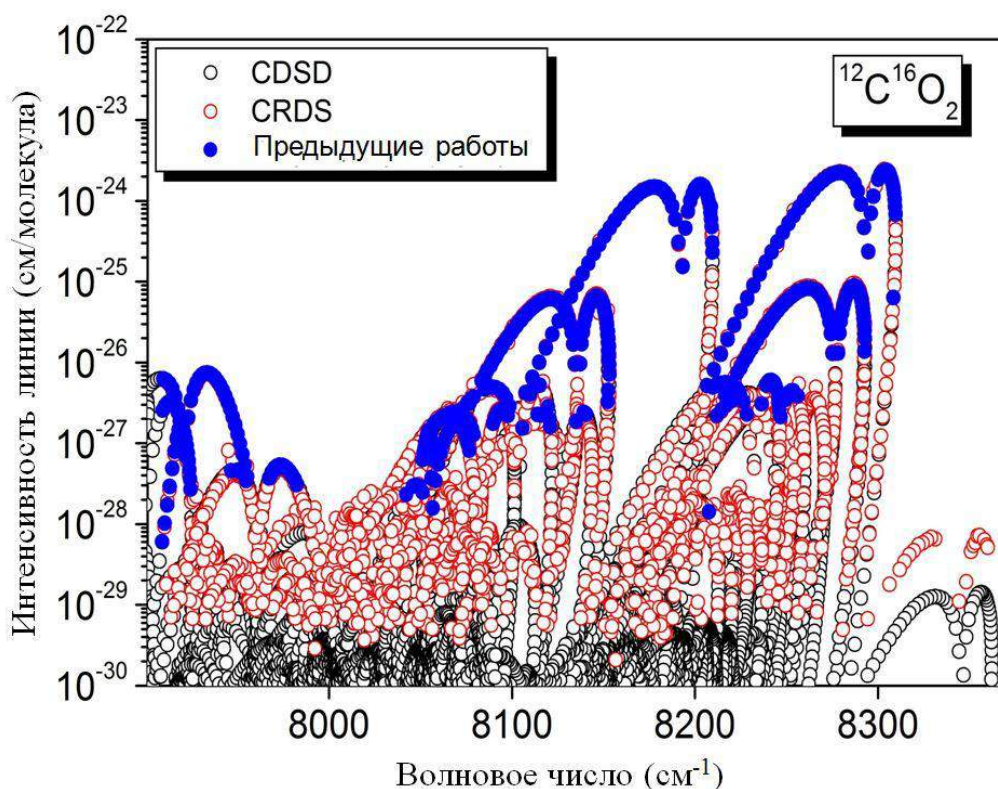


Рис. 4.2.2. Обзор измерений для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в области 7909-8370 cm^{-1} . Предыдущие измерения (полные голубые кружки), выполненные с помощью Фурье спектроскопии [75,126-128] и CW-CRDS спектроскопии [58], накладываются на настоящие CW-CRDS измерения (красные открытые кружки) и на предсказанный спектр CDS (черные открытые кружки) [3]. Отметим расхождение рассчитанных и экспериментальных значений интенсивностей линий горячей полосы 20031-10002 в области 8345.933 cm^{-1} (смотри параграф 4.3).

В случае изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ было идентифицировано 442 перехода, которые соответствуют 9 колебательно-вращательным полосам. На рисунке 4.2.3 дано сравнение экспериментальных данных с литературными значениями для этой модификации. В предыдущих измерениях были получены 3 полосы с помощью CW-CRDS спектрометра [116], четыре полосы из спектров Венеры [75] и из Фурье измерений с образцом, обогащенным ^{13}C [49, 66]. Три из девяти полос изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ были изучены впервые в данной работе.

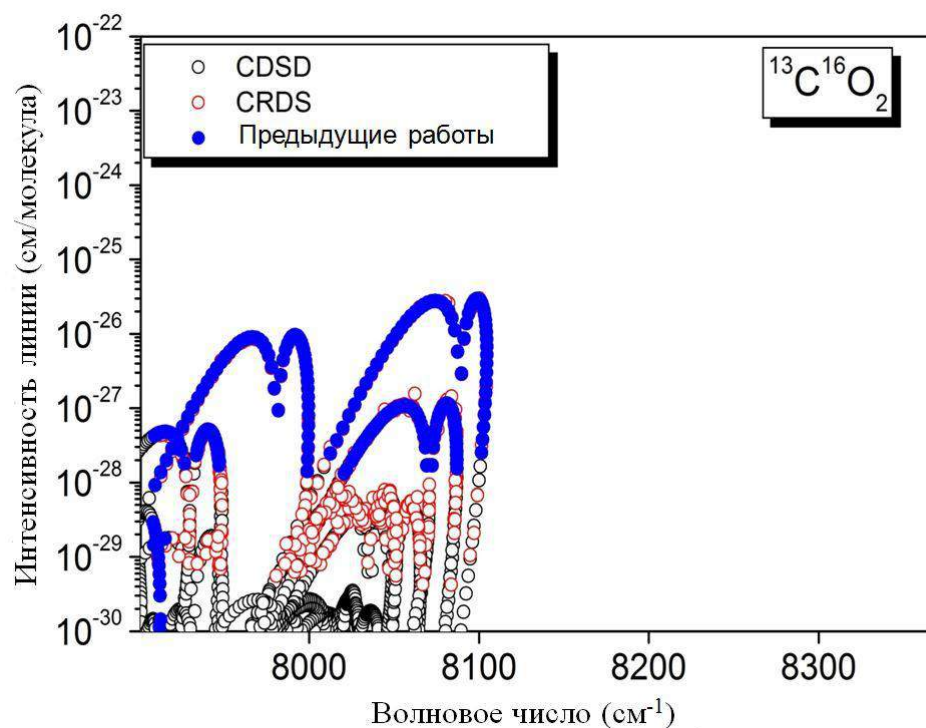


Рис. 4.2.3. Обзор измерений для изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в области 7909-8370 cm^{-1} . Предыдущие измерения (полные синие кружки), полученные с помощью Фурье спектрометра [49, 75, 126] и CW-CRDS спектрометра [116], накладываются на настоящие CW-CRDS измерения (красные открытые кружки) и CDS данные (черные открытые кружки) [3].

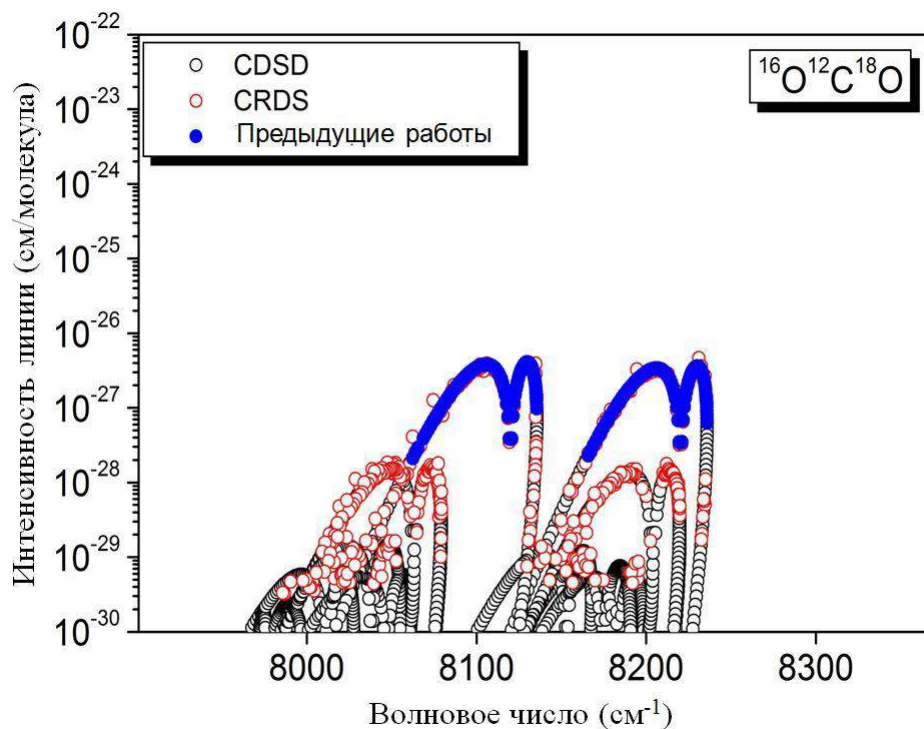


Рис. 4.2.4. Обзор измерений для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 7909-8370 cm^{-1} . Предыдущие измерения (полные синие кружки), полученные с помощью Фурье спектроскопии [74, 75] накладываются на настоящие CW-CRDS измерения (красные

открытые кружки) и CDSO данные (черные открытые кружки) [3].

В случае изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ были идентифицированы 548 переходов, которые принадлежат 8 колебательно-вращательным полосам. В предыдущих исследованиях [74, 75] были изучены только 2 полосы этой изотопической модификации в рассматриваемом спектральном диапазоне. Таким образом, шесть из восьми полос для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ были идентифицированы впервые в настоящей работе. Результаты сравнения наших экспериментальных и литературных данных представлены на рисунке 4.2.4.

В случае изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ были идентифицированы 303 линии, которые принадлежат 4 колебательно-вращательным полосам. Три из них были известны из Фурье [72] и OPO-Femto-FT-CEAS [123] измерений и одна полоса из спектров Венеры [75]. Регистрация одной дополнительной полосы $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ иллюстрирует очень высокую чувствительность используемой техники CW-CRDS.

Концентрация в образце изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ является очень низкой (4.434×10^{-5} и 8.246×10^{-6} , соответственно). Только 92 и 13 спектральных линий диады $1003i-00001$ ($i=1,2$) с интенсивностями 10^{-29} см/молекулу были зарегистрированы для $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, соответственно. Кроме полосы $10031-00001$ $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, которая была идентифицирована впервые, две другие полосы были изучены ранее в Фурье и CW-CRDS спектрах, записанных с помощью образца, обогащенного ^{13}C [76,116].

На рисунке 4.2.5. показаны невязки ($v_{\text{obs}}-v_{\text{EH}}$) для 6 изученных изотопических модификаций молекулы углекислого газа.

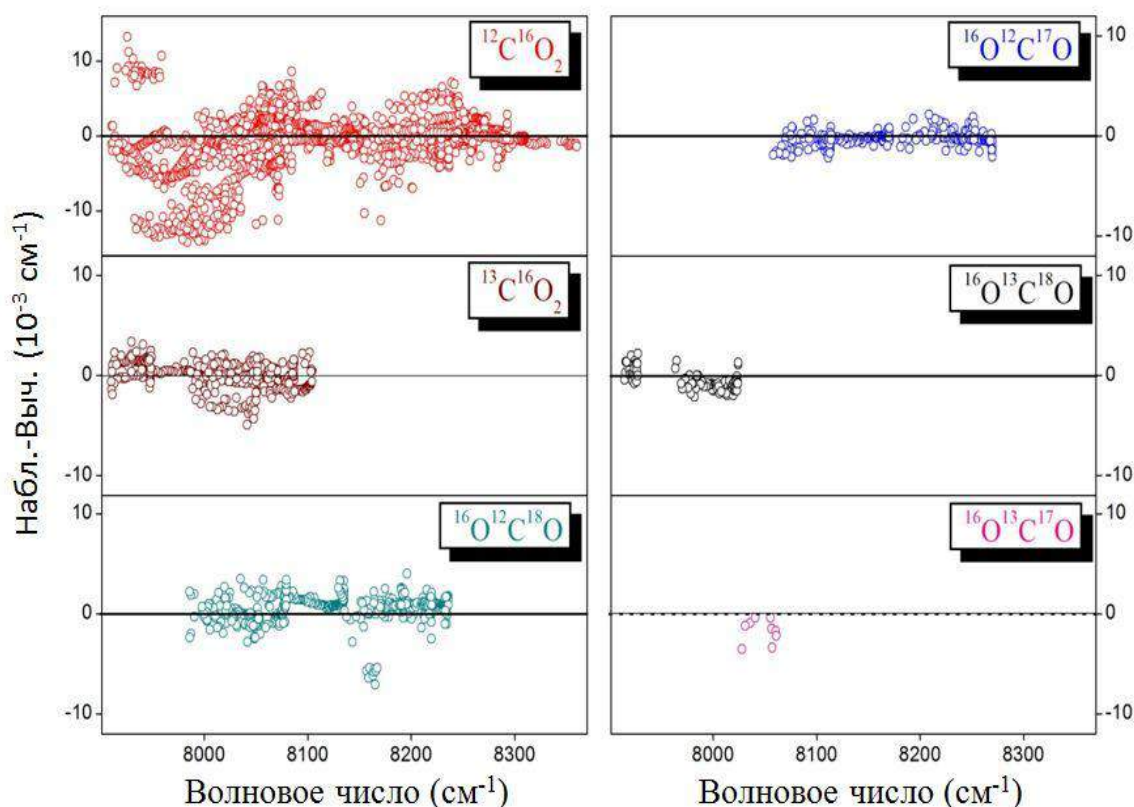


Рис. 4.2.5. Невязки между измеренными и вычисленными положениями линий для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Представлены только линии, включенные в подгонку спектроскопических параметров.

Согласие между предсказанными и измеренными положениями линий очень хорошее. Так, например, для основной изотопической модификации, среднее отклонение и *RMS* значение равны 0.64×10^{-3} и $3.8 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, соответственно. Тем не менее, были отмечены отклонения до $15 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ для очень горячих полос, расположенных в области 8000 см^{-1} (50011-10001 и 42211-02201). Большой набор новых измерений, полученных в этой работе для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, поможет улучшить соответствующие параметры эффективного гамильтониана.

4.3. Моделирование интенсивностей линий $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в области $7909\text{-}8370 \text{ см}^{-1}$

В настоящей работе практически для всех зарегистрированных линий были получены значения их интенсивностей. На рисунке 4.3.1 показано сравнение экспериментальных и вычисленных интенсивностей линий $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Отмечено хорошее согласие для большинства полос, однако большие систематические отклонения наблюдаются для двух горячих полос:

(i) слабая полоса 20031-10002 в области 8345.93 см^{-1} имеет интенсивности порядка $5 \times 10^{-29} \text{ см/молекулу}$, тогда как предсказанные CDSO интенсивности в шесть раз меньше;

(ii) 20033-10001 полоса в области 8000.79 см^{-1} с интенсивностями порядка $8 \times 10^{-29} \text{ см/молекулу}$ предсказана примерно на 50 % слабее, чем наблюдалась.

Вышеописанные расхождения наблюдаются вследствие отсутствия некоторых параметров эффективного дипольного момента в наборе, использованном для создания списка линий в базе данных CDSO. Следовательно, полученный набор интенсивностей линий вместе с данными из литературы позволит улучшить наборы параметров эффективного дипольного момента серии $\Delta P=11$.

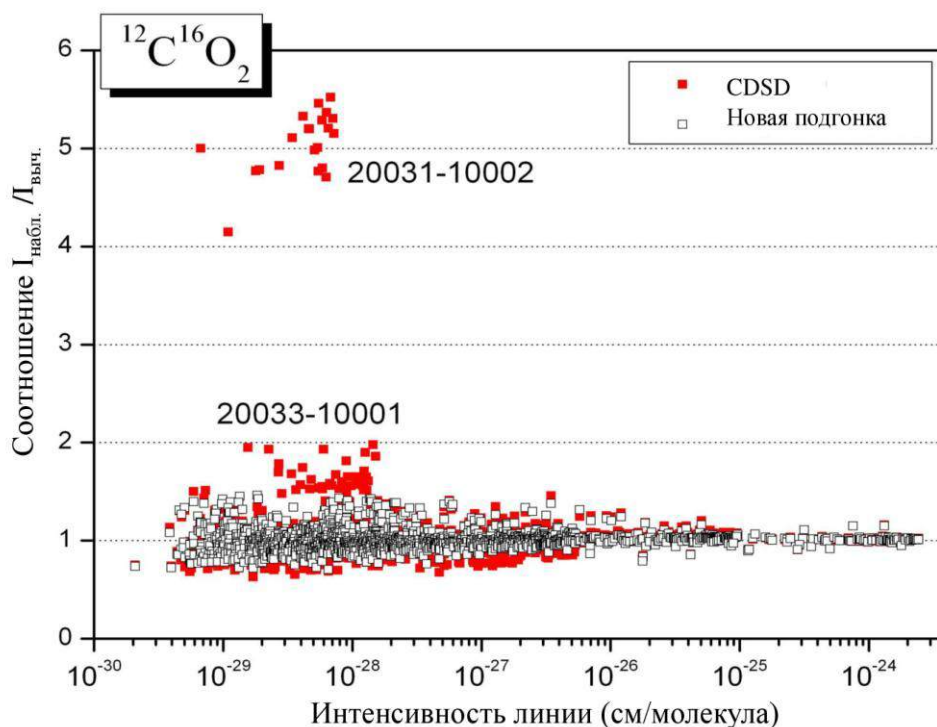


Рис. 4.3.1. Соотношение экспериментальных и вычисленных значений интенсивностей линий для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в области $7909\text{-}8370 \text{ см}^{-1}$. CDSO (красные квадраты): вычисленные интенсивности взяты из настоящей версии банка данных CDSO; новая подгонка (открытые квадраты): интенсивности линий вычислены с новым набором

параметров эффективного дипольного момента, полученных в настоящей работе для серии $\Delta P=11$.

Полученные в настоящей работе интенсивности линий вместе с опубликованными в литературе были включены в глобальную подгонку параметров эффективного дипольного момента для серии $\Delta P=11$ изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. Метод эффективных операторов для моделирования интенсивностей линий представлен в работах [34, 36, 37]. Были использованы собственные функции эффективных гамильтонианов, опубликованные в следующих работах: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [54], $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ [49], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ [7], $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ [38], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ [8], $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ [9]. Статистические суммы были взяты из работы [129].

Характеристики входных данных и результаты подгонок для 6 изотопических модификаций представлены в таблице 4.3.2.

Таблица 4.3.2. Экспериментальные данные и результаты подгонок интенсивностей линий

Изотоп	$N_{\text{полоса}}^a$	$N_{\text{подг}}^b$	$N_{\text{вар}}^c$	χ	RMS (%)
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	73	3455	19	1.14	8.1
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	19	896	10	1.09	7.1
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	14	725	7	1.15	10.7
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	6	332	5	1.07	8.5
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	2	83	2	1.22	12.0
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	1	8	1	1.15	10.7

Примечания

^a $N_{\text{полоса}}$ – число полос, включенных в подгонку;

^b $N_{\text{подг}}$ – число линий, включенных в подгонку;

^c $N_{\text{вар}}$ – число варьируемых параметров;

Полученные наборы параметров эффективного дипольного момента серии $\Delta P=11$ представлены в таблице 4.3.3.

Изотопическая модификация $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$

Предыдущий набор параметров эффективного дипольного момента серии $\Delta P=11$ для изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ был определен в работе [58] с помощью измеренных интенсивностей, полученных в работах [58, 127, 128, 130-132]. Пятнадцать параметров эффективного дипольного момента были подогнаны к 1911 измеренным интенсивностям 45 колебательно-вращательных полос. Безразмерное стандартное отклонение χ и RMS невязок составили 1.3 и

4.9 %, соответственно. Во всех вышепротитированных измерениях был использован образец с естественным содержанием углекислого газа. Валеро [130] выполнил измерения интенсивностей линий полос 40013-00001 и 41113-01101 в областях 7593 и 7584 см^{-1} , соответственно. Валеро и Боезе [131] измерили интенсивности линий полос 40012-00001 и 41112-01101 в областях 7734 и 7758 см^{-1} , соответственно, в то время как Гивер и др. [127] с помощью Фурье спектроскопии измерили интенсивности линий полос 40011-00001 и 40014-00001 в областях 7460 и 7921 см^{-1} с погрешностями от 2% до 10%. Уатсон и др. [132] измерили интенсивности линий полосы 21122-00001 в области 7901 см^{-1} и запрещенной полосы 32211-00001 в области 7897 см^{-1} . Теффо и др. [128] выполнили измерения интенсивностей линий с помощью Фурье спектроскопии для четырех колебательно-вращательных полос: 10031-00001, 10032-00001, 40013-00001, 40014-00001. Погрешности измерения этих данных 3%. Шао и др. [133] измерили с помощью CRDS спектроскопии интенсивности линий полос 40013-00001 и 41113-01101 с погрешностями 5% и 10%. Интенсивности линий тридцати шести колебательно-вращательных полос изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ были измерены в области 7123–7917 см^{-1} с погрешностями 3 и 6 % в работе [58].

Особый интерес представляет сравнение наших интенсивностей с интенсивностями, полученными Теффо и др. [128] для сильных полос 10031-00001, 10032-00001, 40013-00001 и 40014-00001. Для 65 интенсивностей линий (выше 3.6×10^{-25} см/молекулу) мы получили среднее отношение ($I_{\text{Теффо}}/I_{\text{CRDS}}$) равное 0.992 со стандартным отклонением 2.8% в пределах погрешностей измерения 5% и 3%, декларированных в настоящей работе и в работе [128], соответственно.

Входной файл данных для подгонки параметров эффективного дипольного момента изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ включает интенсивности линий, измеренные в настоящей работе и в работах [58, 127, 128, 132, 133]. Данные из работ [130, 131] не были включены в подгонку, так как существуют более точные измерения, выполненные в данной области.

Погрешности интенсивностей линий настоящих измерений были приняты на уровне 5% для интенсивностей больше 1.0×10^{-28} см/молекулу, 10% для интенсивностей в области между 1.0×10^{-29} и 1.0×10^{-28} см/молекулу и 30% для интенсивностей ниже 1.0×10^{-29} см/молекулу. Для интенсивностей линий из работ [58, 127, 128, 133] были использованы погрешности, установленные авторами. Для интенсивностей линий из работы [132] мы приняли погрешности измерений на уровне 5%.

Изотопическая модификация $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$

В работе [134] были измерены интенсивности линий для четырех полос изотопической модификации $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ с помощью Фурье спектроскопии в области 7440–8105 cm^{-1} с образцом, обогащенным ^{13}C : 10031-00001, 10032-00001, 40012-00001 и 40013-00001. Для 93 интенсивностей линий мы получили среднее соотношение ($I_{\text{ванг}}/I_{\text{CRDS}}$) равное 0.977 со стандартным отклонением 4.4% в пределах погрешности измерения 5%, установленной в настоящей работе и в работе [134]. Были достигнуты значения безразмерного стандартного отклонения подгонки и *RMS* невязок 0.64 и 3.2 %, соответственно. В работе [58] был исследован спектр высокого разрешения образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов в области 7147–7917 cm^{-1} . Были определены интенсивности линий 30 колебательно-вращательных полос. Погрешность измерения интенсивностей линий составила величину 3%. В настоящей работе были подогнаны 10 параметров эффективного дипольного момента к интенсивностям, измеренным как в настоящей работе, так и в работах [58, 134]. Безразмерное стандартное отклонение настоящей подгонки 1.09 и *RMS* невязок 7.1 %.

Изотопические модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$

Для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ интенсивности линий были измерены только в работе [58] на основе спектра CRDS образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов. Было идентифицировано 2 и 6 полос для $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, соответственно. Нам

не известны исследования, в которых проводились измерения интенсивностей линий в исследуемом спектральном диапазоне для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

Таблица 4.3.3.

Параметры эффективного дипольного момента серии $P=11$ для изотопических модификаций $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

Параметр ^a	Порядок	ΔV_1	ΔV_2	ΔV_3	$\Delta \ell_2$	Значение ^b					
						$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$
M	10^{-4}	1	0	3	0	0.74655(99)	0.7008(10)	0.7353(12)	0.7315(17)	0.6813(47)	-0.710(14)
κ_1	10^{-1}	1	0	3	0	-0.838(19)	-0.180(91)				
κ_2	10^{-1}	1	0	3	0	0.1010(81)					
κ_3	10^{-1}	1	0	3	0	-0.344(81)					
b_J	10^{-3}	1	0	3	0	0.045(26)	0.072(43)	0.145(61)	0.261(92)		
M	10^{-5}	0	2	3	0	-0.2199(22)	-0.1959(35)	-0.2140(50)	-0.2013(77)	-0.256(24)	
M	10^{-4}	4	0	1	0	0.163174(84)	0.14142(17)	0.16271(22)	0.16440(44)		
b_J	10^{-3}	4	0	1	0	0.382(16)	0.446(45)	0.459(56)			
M	10^{-5}	3	2	1	0	-0.12496(45)	-0.1059(14)	-0.1404(21)	-0.1388(76)		
M	10^{-7}	2	4	1	0	0.445(14)	0.298(55)	0.203(94)			
M	10^{-5}	2	1	2	1	-0.26028(50)					
b_J	10^{-1}	2	1	2	1	0.38564(11)					
M	10^{-6}	1	3	2	1	0.1603(19)					
b_J	10^{-1}	1	3	2	1	0.774(69)					
M	10^{-6}	3	-1	2	1	-0.140(10)					
b_J	10^{-1}	3	-1	2	1	-0.257(52)					
M	10^{-7}	5	1	0	1	0.0589(93)	-0.51(14)				
b_J	10^{-1}	5	1	0	1	2.192(11)	-0.41(11)				
M	10^{-8}	4	3	0	1	-0.41(14)					

Примечания

^a Параметры M даны в Дебаях, κ_i и b_J параметры безразмерны.

^b Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

В настоящей работе продемонстрирована очень хорошая предсказательная способность моделей эффективного гамильтониана и эффективного дипольного момента. Исключениями являются две очень слабые горячие полосы 20031-10002 и 20033-10001 для основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, которые были предсказаны со значительно заниженными интенсивностями вследствие отсутствия некоторых параметров эффективного дипольного момента. Новый подогаанный набор параметров эффективного дипольного момента воспроизводит интенсивности этих полос с экспериментальной точностью. На рисунке 4.3.4 представлено сравнение измеренных интенсивностей $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ с вычисленными интенсивностями AMES-296 [135]. Расчеты проведены с использованием поверхности дипольного момента, полученной методом *ab initio*. На данном рисунке представлены MR и RMS невязки между измеренными и вычисленными интенсивностями. Значения RMS для большинства полос не превышают 10%, в то время как значения MR разбросаны около нуля от -10% до 15%. Отметим, что для вышеобсуждавшихся горячих полос 20031-10002 и 20033-10001 значения среднего отклонения для данных AMES равны -2.5% и -3.0%, соответственно. Эти результаты подтверждают хорошую точность интенсивностей из списка данных AMES-296.

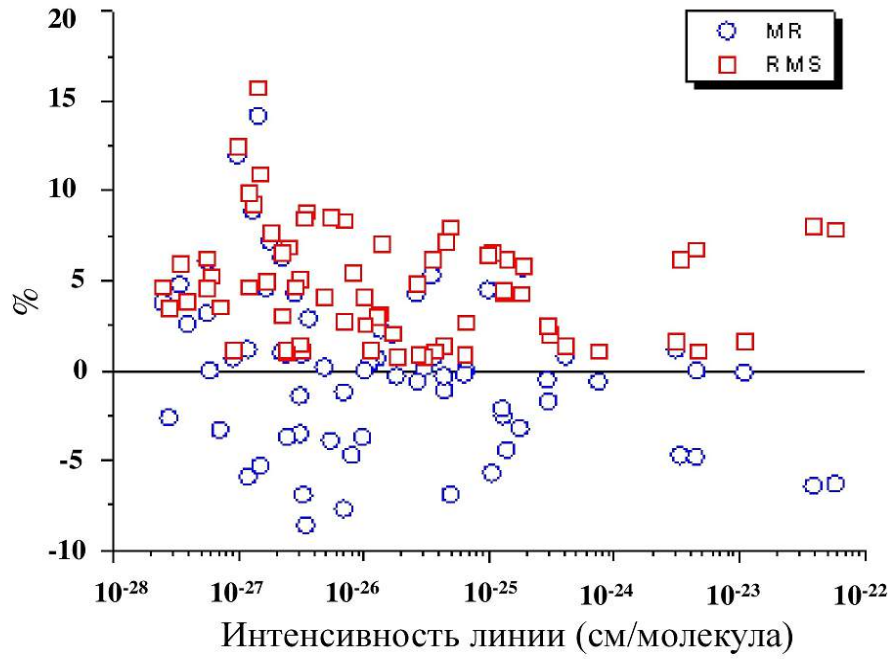


Рис. 4.3.4. Сравнение измеренных и вычисленных интенсивностей линий из списка данных AMES-296 для полос $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, лежащих в диапазоне $7909\text{-}8370\text{ см}^{-1}$. MR – величина среднего отклонения для полосы. RMS –среднеквадратическое отклонение для полосы.

4.4. Выводы

В результате анализа спектра поглощения высокого разрешения образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов в области 7909-8370 см^{-1} было идентифицировано 3425 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 61 колебательной полосе 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа: $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$. В данной области было идентифицировано 34 новые полосы.

Получены точные спектроскопические константы для 57 полос шести изотопических модификаций, которые принадлежат серии $\Delta P = 11$ и включают в себя большое число горячих полос, дающих доступ к полиадам вплоть до $P = 15$.

На основе измеренных в настоящей работе интенсивностей линий были найдены параметры эффективного дипольного момента серии полос $\Delta P = 11$ для 6 изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Отметим, что впервые в настоящей работе проведены измерения интенсивностей спектральных линий для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$.

Полученные наборы параметров эффективного дипольного момента помогут улучшить интенсивности линий в спектроскопических базах данных в районе слабого поглощения углекислого газа (7900-8300 см^{-1}). Это особенно актуально для анализа спектров Венеры в этом важном окне прозрачности.

Большой набор положений линий, полученных в настоящей работе, будет использован для уточнения параметров эффективного гамильтониана для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Это позволит в дальнейшем улучшить новую версию банка данных CDSD.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работе [10].

ГЛАВА 5. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ CO₂

5.1. Введение

Интенсивности спектральных линий редких изотопических модификаций молекулы CO₂ представляют большой интерес для различных приложений в атмосферной физике и астрофизике, однако экспериментальные значения соответствующих интенсивностей в ряде диапазонов длин волн для редких изотопических модификаций молекулы углекислого газа отсутствуют в литературе. Восполнить недостающую информацию можно расчетами, например, в рамках метода эффективных операторов. Однако для этих целей необходимо знание параметров эффективного дипольного момента, которые используются в расчете интенсивностей линий. Поэтому теоретический расчет параметров эффективного дипольного момента является важной задачей.

Целью настоящей главы является получение изотопических соотношений для параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа в терминах молекулярных постоянных основной изотопической модификации и масс атомов основной и изотопозамещенной молекул. Результаты и выводы настоящей главы были использованы для предсказания интенсивностей спектральных линий редких изотопических модификаций молекулы углекислого газа в диапазонах длин волн, исследованных в предыдущих главах. Как мы уже выше отмечали, идентификация экспериментальных спектров была выполнена на основе предсказанных центров и интенсивностей спектральных линий. Полученные параметры эффективного дипольного момента используются в настоящее время для расчета интенсивностей спектральных линий редких изотопических модификаций молекулы углекислого газа при генерации новой версии базы данных CDS.

В настоящей работе получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в

случае несимметричных изотопических модификаций. В случае же полос, активных только для несимметричных модификаций, были получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов q^0J , qJ , q^2J и q^3J . Здесь используется символическое обозначение $\tilde{\mu}_{mn} \approx q^m J^n$, где m – суммарная степень колебательных операторов, n – суммарная степень вращательных операторов.

5.2. Связь параметров оператора эффективного дипольного момента молекулы CO_2 с молекулярными постоянными

Выражения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ , q^2J и q^3J получены с помощью метода контактных преобразований. Эти выражения связывают параметры эффективного дипольного момента с гармоническими частотами, константами ангармоничности, кориолисовыми постоянными, производными дипольного момента по нормальным координатам. Подчеркнем, что в этих выражениях фигурируют как параметры эффективного дипольного момента, так и молекулярные постоянные для конкретной изотопической модификации.

Параметры эффективного дипольного момента $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$ с $\sum_i |\Delta V_i| = 1$ определяются оператором эффективного дипольного момента типа $\tilde{\mu}_{11}$. Для упрощения обозначений верхний индекс $|\Delta_2|$ опущен у параметра $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}^{|\Delta_2|}$. Выражения для параметров $M_{100}, M_{010}, M_{001}$ в терминах молекулярных постоянных представлены в работе [136].

Параметры эффективного дипольного момента $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$ с $\sum_i |\Delta V_i| = 2$ определяются оператором эффективного дипольного момента типа $\tilde{\mu}_{21}$. Символическое коммутаторное выражение для этого оператора можно представить в виде:

$$\tilde{\mu}_{21} = \mu_{21} + [iS_{30}, \mu_{11}] + [iS_{21}, \mu_{01}]_R, \quad (5.2.1)$$

где iS_{30} и iS_{21} – генераторы контактных преобразований первого порядка [36],

$[\dots]_R$ - вращательный коммутатор.

Следует отметить, что вращательный коммутатор в выражении (5.2.1) отсутствует для симметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа вследствие отсутствия у них постоянного дипольного момента.

Выражения для параметров оператора типа $\tilde{\mu}_{2,1}$ в терминах молекулярных постоянных для симметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа были получены в работе [35], кроме параметра M_{101} , который представлен ниже:

$$M_{101} = \frac{1}{2} \left(\mu_{13} + 6 \frac{\omega_3}{\omega_1} \frac{K_{133} \mu_3}{2\omega_3 + \omega_1} \right), \quad (5.2.2)$$

Здесь $\omega_i (i = 1, 3)$ - гармонические частоты, μ_3 и μ_{13} - первая и вторая производные по нормальным координатам от дипольного момента, K_{133} - постоянная ангармоничности. Определения молекулярных постоянных может быть найдено в работе [35].

Проведенные расчеты показали, что выражения для параметров эффективного дипольного момента M_{110} , M_{1-10} , M_{101} , M_{002} и M_{011} одинаковы для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа и закиси азота, в то время как параметры M_{020} и M_{0-11} имеют противоположные знаки. Соответствующие выражения для параметров оператора $\tilde{\mu}_{2,1}$ для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа были получены в работе [136]. Отметим, что, несмотря на одинаковую симметрию молекулы закиси азота и несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, выражения для параметров M_{200} и M_{-101} различаются, так как схемы резонансных взаимодействий у этих молекул различны. Ниже даны соответствующие выражения этих параметров для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа:

$$M_{200} = \frac{1}{4} \mu_{11} + \frac{1}{2} \frac{K_{111} \mu_1}{\omega_1} + \frac{3}{2} \frac{K_{113} \mu_3 \omega_3}{4\omega_1^2 - \omega_3^2} \quad (5.2.3)$$

$$M_{-101} = \frac{1}{2} \mu_{13} - \frac{3K_{133} \omega_3 \mu_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3K_{113} \omega_1 \mu_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} \quad (5.2.4)$$

Параметры эффективного дипольного момента $M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$ с $\sum_i |\Delta V_i| = 3$ определяются оператором эффективного дипольного момента типа $\tilde{\mu}_{31}$. Символическое коммутаторное выражение для этого оператора можно представить в виде:

$$\tilde{\mu}_{31} = \mu_{31} + [iS_{30}, \mu_{21}] + [iS_{21}, \mu_{11}]_R + [iS_{30}, [iS_{21}, \mu_{01}]_R] + \frac{1}{2} [iS_{30}, [iS_{30}, \mu_{11}]] + [iS_{40}, \mu_{11}] + [iS_{31}, \mu_{01}]_R, \quad (5.2.5)$$

где iS_{40} и iS_{31} - генераторы контактных преобразований второго порядка [35,36].

Выражения для параметров этого оператора в терминах молекулярных постоянных для несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа получены в настоящей работе. Полученные выражения для параметров $M_{300}, M_{120}, M_{-102}, M_{1-20}, M_{102}, M_{111}, M_{11-1}, M_{1-11}, M_{-111}$ приведены в Приложении 2.

5.3. Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ , q^2J и q^3J были установлены на основе выражений для этих параметров, полученных с помощью метода контактных преобразований (смотри параграф 5.2). В эти выражения подставлялись изотопические соотношения для молекулярных постоянных, полученные в рамках метода, предложенного в работах [4,5,137,138]. Краткое описание этого метода дано в параграфе 1.7.2. настоящей диссертации. Молекулярные постоянные, согласно изотопическим соотношениям, были выражены через молекулярные постоянные основной изотопической модификации молекулы углекислого газа и массы атомов, входящих в основную и изотопозамещенную молекулы. Изотопические соотношения для гармонических частот ω_i , постоянных ангармоничности K_{ijl} , а также первых μ_i и вторых μ_{ij} производных

дипольного момента в случае симметричного и несимметричного замещения в молекуле CO_2 представлены в работах [4,5,11,137,138]. Соответствующие изотопические соотношения приведены в Приложении 2.

Изотопические соотношения для третьих производных μ_{ijl} и постоянных ангармоничности K_{ijlm} несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, входящих в выражения для параметров эффективного дипольного момента типа q^3J , получены в настоящей работе на основе метода, представленного в работах [4,5,137,138]. Полученные соотношения представлены в Приложении 2 настоящей диссертации. В качестве примера, в таблице 5.3.1 представлено сравнение между рассчитанными третьими производными μ_{ijl} и постоянными ангармоничности K_{ijlm} изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и данными, полученными для этой молекулы, с помощью метода прямой численной диагонализации DND (Direct Numerical Diagonalization) [139]. Как видно из данной таблицы, рассчитанные и DND постоянные хорошо согласуются друг с другом. При расчете в качестве исходных данных были использованы молекулярные постоянные основной изотопической модификации молекулы углекислого газа [139]. Отметим, что противоположные знаки для некоторых молекулярных постоянных в таблице 5.3.1 не влияют на расчет параметров эффективного дипольного момента, поскольку они определены с точностью до знака.

Таблица 5.3.1. Молекулярные постоянные, полученные в настоящей работе и с помощью метода DND для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Константы(см ⁻¹)	Расчет	Работа [139]	Константы (Дебай)	Расчет	Работа [139]
K_{1111}	1.659	1.659	μ_{111}	0.00000267	-0.00000258
K_{1113}	0.127	-0.127	μ_{122}	0.00000822	0.00000874
K_{1133}	3.36429	3.36333	μ_{133}	-0.0000297	0.0000292
K_{1333}	-0.206	0.206	μ_{123}	0.00000873	0.00000888
K_{1122}	-1.929	- 1.931			
K_{3333}	6.751	6.751			
K_{1223}	-0.088	-0.082			

Постоянные дипольные моменты (параметры оператора типа q^0J) для

несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа были найдены с помощью метода, предложенного Гангеми [140]. Соответствующие численные значения представлены в Таблице 5.4.4.

Полученные изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в случае несимметричных изотопических модификаций представлены в Приложении 2. Эти соотношения организованы таким образом, что параметр эффективного дипольного момента изотопозамещенной молекулы выражается через соответствующий параметр эффективного дипольного момента и молекулярные постоянные основной изотопической модификации.

В случае же полос, активных только для несимметричных модификаций, изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов q^0J , qJ , q^2J и q^3J были установлены на основе выражений для этих параметров и изотопические соотношения для молекулярных постоянных.

5.4. Численный расчет параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO_2

В данном параграфе представлены результаты численного расчета параметров эффективного дипольного момента для различных изотопических модификаций молекулы CO_2 . Параметры основной изотопической модификации были рассчитаны на основе выражений, полученных методом контактных преобразований, с использованием молекулярных констант из работы [139]. В Таблице 5.4.1 приведены рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента для основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Из Таблицы 5.4.1 следует, что рассчитанные значения параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации хорошо согласуются с ее экспериментальными значениями.

Т а б л и ц а 5.4.1. Рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента (в Дебаях) основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$.

Параметр	Расчет	Эксперимент [37]
M_{001}	0.32598	0.321232
M_{010}	-0.13011	-0.127883
M_{101}	-0.042972	-0.042408
M_{-101}	0.05144	0.0506284
M_{110}	0.0013644	0.00141327
M_{1-10}	-0.009032	-0.00862471

Численные расчеты параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в случае несимметричных изотопических модификаций были проведены двумя способами. В первом способе использовались параметры эффективного дипольного момента основной изотопической модификации, рассчитанные с помощью формул, полученных методом контактных преобразований (столбец “Расчет¹⁾” в Таблицах 5.4.2 и 5.4.3). Во втором способе использовались экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации (столбец “Расчет²⁾” в Таблицах 5.4.2 и 5.4.3). В этих таблицах приведены рассчитанные и экспериментальные значения изотопических сдвигов ($\Delta\mu = \mu_{\text{изотоп}} - \mu_{\text{основной.изотоп}}$) для параметров эффективного дипольного момента различных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, соответственно, для симметричного и несимметричного замещений. Экспериментальные значения для этих параметров были получены в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий [3].

Т а б л и ц а 5.4.2. Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа в случае симметричного изотопозамещения.

Параметры ^{a)}	¹² C ¹⁸ O ₂			¹³ C ¹⁶ O ₂		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент ^{b)}	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент ^{b)}
ΔM_{001}	2.49E-03	2.46E-03	-	4.60E-03	4.5E-03	3.2E-03
ΔM_{010}	0.99E-03	0.98E-03	-	1.85E-03	1.82E-03	0.3E-03
ΔM_{101}	0.20E-03	0.23E-03	1.1E-03	1.77E-03	1.76E-03	1.5E-03
ΔM_{-101}	0.29E-03	0.26E-03	7.6E-03	1.75E-03	1.74E-03	5.7E-03
ΔM_{110}	2.15E-04	2.17E-04	-	8.7E-05	8.6E-05	8.3E-05
ΔM_{1-10}	1.1E-04	0.96E-04	-	2.7E-04	2.6E-04	3.1E-04 ^{c)}
	¹² C ¹⁷ O ₂			¹³ C ¹⁷ O ₂		
ΔM_{001}	1.31E-03	1.29E-03	-	6.03E-03	5.9E-03	-
ΔM_{010}	5.28E-04	5.13E-04	-	2.4E-03	2.36E-03	-
ΔM_{101}	0.95E-04	1.05E-04	-	1.7E-03	1.69E-03	-
ΔM_{-101}	1.64E-04	1.5E-04	-	1.95E-03	1.93E-03	-
ΔM_{110}	11.07E-05	11.16E-05	-	1.94E-05	2.1E-05	-
ΔM_{1-10}	5.88E-05	5.07E-05	-	3.3E-04	3.21E-04	-
	¹³ C ¹⁸ O ₂			¹⁴ C ¹⁶ O ₂		
ΔM_{001}	7.2E-03	7.16E-03	-	8.81E-03	8.7E-03	-
ΔM_{010}	2.89E-03	2.85E-03	-	3.5E-03	3.46E-03	-
ΔM_{101}	1.63E-03	1.6E-03	-	3.3E-03	3.28E-03	-
ΔM_{-101}	2.12E-03	2.07E-03	-	3.27E-03	3.25E-03	-
ΔM_{110}	1.19E-04	1.22E-04	-	1.6E-04	1.58E-04	-
ΔM_{1-10}	3.9E-04	3.7E-04	-	5.09E-04	4.98E-04	-

Примечания

¹⁾ В расчете были использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂;

²⁾ В расчете были использованы экспериментальные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации ¹²C¹⁶O₂;

^{a)} Параметры даны в Дебаях

^{b)} Работа [3]

^{c)} Преобразованное значение

Т а б л и ц а 5.4.3 Изотопические сдвиги параметров эффективного дипольного момента углекислого газа в случае несимметричного изотопозамещения.

Параметры ^{a)}	¹⁶ O ¹² C ¹⁷ O			¹⁶ O ¹² C ¹⁸ O		
	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент ^{b)}	Расчет ¹⁾	Расчет ²⁾	Эксперимент ^{b)}
ΔM_{001}	0.67E-03	0.66E-03	1.7E-03	1.3E-03	1.28E-03	2.3E-03
ΔM_{010}	0.26E-03	0.25E-03	1.5E-03	0.49E-03	0.48E-03	1.2E-03
ΔM_{101}	0.42E-04	0.48E-04	-	0.8E-04	0.9E-04	1.4E-04
ΔM_{-101}	0.9E-04	0.8E-04	2.4E-04	0.15E-03	0.14E-03	0.4E-03
ΔM_{110}	5.5E-05	5.6E-05	6.1E-05	1.06E-04	1.07E-04	0.3E-04
ΔM_{1-10}	0.3E-04	0.27E-04	4.8E-03 ^{c)}	0.6E-04	0.5E-04	5.3E-03 ^{c)}
	¹⁷ C ¹² O ¹⁸ O			¹⁶ O ¹³ C ¹⁷ O		
ΔM_{001}	1.9E-03	1.89E-03	-	5.4E-03	5.3E-03	0.6E-03
ΔM_{010}	0.76E-03	0.75E-03	-	2.1E-03	2.09E-03	-
ΔM_{101}	1.5E-04	1.6E-04	-	1.7E-03	1.73E-03	0.5E-03
ΔM_{-101}	2.2E-04	2.1E-04	-	1.9E-03	1.8E-03	-
ΔM_{110}	1.62E-04	1.64E-04	-	3.2E-05	3.1E-05	-

ΔM_{1-10}	0.86E-04	0.75E-04	-	3.0E-04	2.9E-04	-
	$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$			$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		
ΔM_{001}	0.6E-02	0.59E-02	1.1E-02	6.7E-03	6.6E-03	-
ΔM_{010}	2.4E-03	2.3E-03	-	2.7E-03	2.6E-03	-
ΔM_{101}	1.72E-03	1.7E-03	1.1E-03	1.68E-03	1.65E-03	-
ΔM_{101}	1.95E-03	1.92E-03	-	2.04E-03	2.01E-03	-
ΔM_{110}	1.96E-05	2.1E-05	-	0.71E-04	0.73E-04	-
ΔM_{1-10}	3.3E-04	3.15E-04	-	3.6E-04	3.4E-04	-

Примечания

- 1) В расчете были использованы рассчитанные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$;
- 2) В расчете были использованы экспериментальные значения для параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$;
- a) Параметры даны в Дебаях
- b) Работа [3]
- c) Преобразованное значение

В работах [33,35] было показано, что эффективный гамильтониан, сформулированный для глобального моделирования центров линий в молекуле углекислого газа, неоднозначен и преобразование от одного набора параметров этого гамильтониана к другому эквивалентному набору параметров приводит к преобразованию параметров оператора эффективного дипольного момента. В частности, небольшое изменение параметра взаимодействия Ферми в эффективном гамильтониане приводит к существенному изменению параметра эффективного дипольного момента M_{1-10} . При проведении сравнения в Таблицах 5.4.2 и 5.4.3 рассчитанных значений изотопических сдвигов с их экспериментальными значениями наборы параметров эффективного дипольного момента были подвергнуты преобразованиям, переводящим экспериментальные значения параметров взаимодействия Ферми в теоретические значения.

Сравнение изотопических сдвигов для параметров эффективного дипольного момента, представленных в Таблицах 5.4.2 и 5.4.3, со значениями самих параметров (Таблица 5.4.1) показывает, что изотопическое замещение атомов в молекуле углекислого газа приводит к изменению этих параметров на уровне долей процента.

Как следует из этих таблиц, хорошего согласия рассчитанных и

экспериментальных значений изотопических сдвигов параметров эффективного дипольного момента не наблюдается. На наш взгляд связано это с тем фактом, что значения изотопических сдвигов составляют единицы процентов от значений самих параметров, а точность измерений интенсивностей линий, на основе которых восстанавливаются параметры эффективного дипольного момента, тоже составляет единицы процентов, так что значения изотопических сдвигов лежат в пределах неопределенности параметров эффективного дипольного момента.

Результаты численного расчета параметров эффективного дипольного момента типов q^0J , qJ , q^2J и q^3J для шести несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа ($^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$) приведены в сравнении с их экспериментальными значениями в Таблице 5.4.4. Эти параметры были вычислены на основе выражений для этих параметров, полученных с помощью метода контактных преобразований и набора молекулярных констант для каждой несимметричной изотопической модификации молекулы углекислого газа (смотри параграф 5.3). Вычисленные параметры соответствуют сериям полос $\Delta P=0, 2, 4, 6$ и 8 , которые активны только в случае несимметричных изотопических модификаций углекислого газа.

Все вычисления были проведены с помощью программы Mathematica (www.wolfram.com/mathematica). При расчете параметров эффективного дипольного момента в качестве исходных данных были использованы молекулярные постоянные для основной изотопической модификации из работы [139].

Экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента были получены в результате их подгонки к экспериментальным интенсивностям линий [3]. Параметры для серии полос $\Delta P=2$ и 4 изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ были получены в работах [141,142]. Наборы параметров серии $\Delta P=6$ для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ получены в работе [38] и для $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в работе [37].

Параметры эффективного дипольного момента серии $\Delta P=8$ для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ определены в рамках настоящей диссертационной работы [7,9]. Параметры, принадлежащие серии $\Delta P=0$, были рассчитаны в настоящей работе для шести несимметричных изотопических модификаций.

Из Таблицы 5.4.4 следует, что рассчитанные значения параметров эффективного дипольного момента для шести изотопических модификаций молекулы углекислого газа хорошо согласуются с их экспериментальными значениями. Следовательно, для расчета интенсивностей спектральных линий «запрещенных» полос можно использовать полученные наборы параметров эффективного дипольного момента. Противоположные знаки у некоторых рассчитанных и экспериментальных параметров являются следствием неоднозначного восстановления знаков параметров эффективного дипольного момента из экспериментальных интенсивностей линий.

Как пример, на рисунках 5.4.5 и 5.4.6 представлено сравнение рассчитанных и экспериментальных значений параметров эффективного дипольного момента M_{002} и M_{102} . Как видно из этих рисунков, параметры эффективного дипольного момента для серий полос, активных только в случае несимметричных изотопических модификаций, очень сильно зависят от разности масс атомов кислорода, находящихся на противоположных концах молекулы. Это можно объяснить тем, что при несимметричном замещении атомов кислорода в молекуле углекислого газа происходит сдвиг ее центра масс, что вызывает сдвиг средних смещений ядер при колебаниях. Последний приводит к различию абсолютных значений дипольных моментов двух противоположных связей. Компенсации дипольных моментов связей не наблюдается даже в основном колебательном состоянии вследствие наличия нулевых колебаний. Чем больше разница масс атомов кислорода, тем больше сдвиг центра масс, и тем больше разность между значениями дипольных моментов противоположных связей.

Таблица 5.4.4. Рассчитанные и экспериментальные значения параметров эффективного дипольного момента (в Дебаях) серии $\Delta P=0, 2, 4, 6$ и 8 для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$.

ΔP	$M_{\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3}$			$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$		$^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$		Порядок
				Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	
0	0	0	0	0.607	-	0.612	-	1.157	-	1.168	-	0.494	-	0.496	-	10^{-3}
	1	-2	0	-0.33881	-	-0.33855	-	-0.28437	-	-0.28299	-	-0.32723	-	-0.32693	-	10^{-3}
	1	1	-1	-0.25415	-	-0.27002	-	-0.46037	-	-0.50452	-	-0.20187	-	-0.23219	-	10^{-3}
2	1	0	0	0.30918	0.31205(67)[3] 0.31163(66)[141]	0.33678	-	0.57851	0.58002(59)[3] 0.57901(66)[141]	0.62997	0.6051(34)[3]	0.26981	-	0.29380	-	10^{-2}
	0	2	0	-0.2875	-0.2741(34)[3] -0.2737(34)[141]	-0.3021	-	-0.5422	-0.5188(25)[3] -0.5138(28)[141]	-0.5688	-0.585(17)[3]	-0.2539	-	-0.2666	-	10^{-3}
	0	-1	1	0.22457	-	0.23491	-	0.42570	-	0.44579	-	0.20200	-	0.21148	-	10^{-3}
	-1	1	1	0.22281	-	0.24945	-	0.42943	-	0.47621	-	0.22317	-	0.24245	-	10^{-4}
4	2	0	0	-0.11378	0.11250(43)[3] 0.09062(42)[142]	-0.09929	-	-0.23273	0.19386(22)[3] 0.19508(19)[142]	-0.19841	0.2070(66)[3]	-0.12072	-	-0.09986	-	10^{-2}
	0	1	1	0.10284	-	0.10832	-	0.19584	-	0.20679	-	0.09370	-	0.09886	-	10^{-3}
	1	2	0	-0.2861	0.3189(29)[142]	-0.28846	-	-0.5324	0.5379(13)[3] 0.5606(14)[142]	-0.55022	-	-0.24274	-	-0.26001	-	10^{-3}
	-1	0	2	-0.11835	-	-0.11096	-	-0.12958	-	-0.11848	-	-0.11916	-	-0.11070	-	10^{-2}
	1	-1	1	-0.06157	-	-0.06375	-	-0.11480	-	-0.11907	-	-0.05209	-	-0.05396	-	10^{-3}
6	0	0	2	0.53175	0.54388(82)[38]	0.56023	-	0.99964	1.01770(70)[3] 1.01732(36)[38]	1.05270	1.1851(18)[3]	0.46873	-	0.49352	-	10^{-3}
	3	0	0	0.11417	-0.12757(19)[38]	0.09269	-	0.23804	-0.25970(64)[38]	0.19864	-	0.12623	-	0.09685	-	10^{-3}
	1	1	1	0.06021	-	0.06405	-	0.11029	-	0.11725	-	0.05028	-	0.05347	-	10^{-2}
8	1	0	2	-1.0860	-1.0435(38)[9]	-1.1039	-	-2.0519	-2.0058(28)[7]	-2.0843	-	-0.9689	-1.0789(54)[9]	-0.9839	-	10^{-4}

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

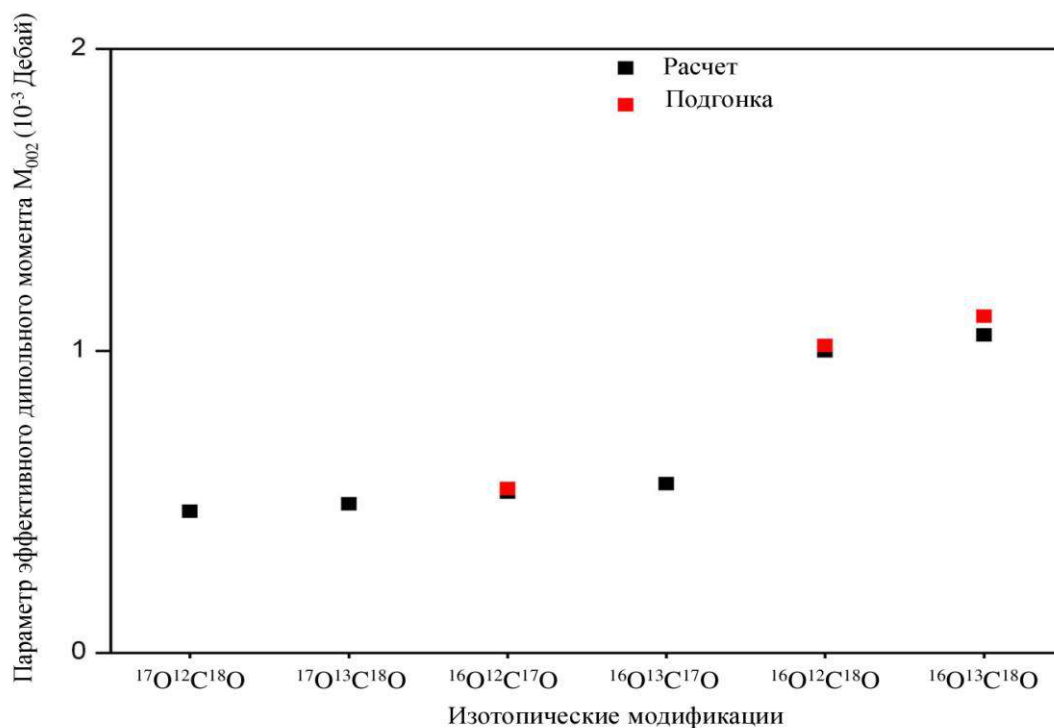


Рис.5.4.5. Сравнение вычисленных и подогнанных значений параметров эффективного дипольного момента M_{002} .

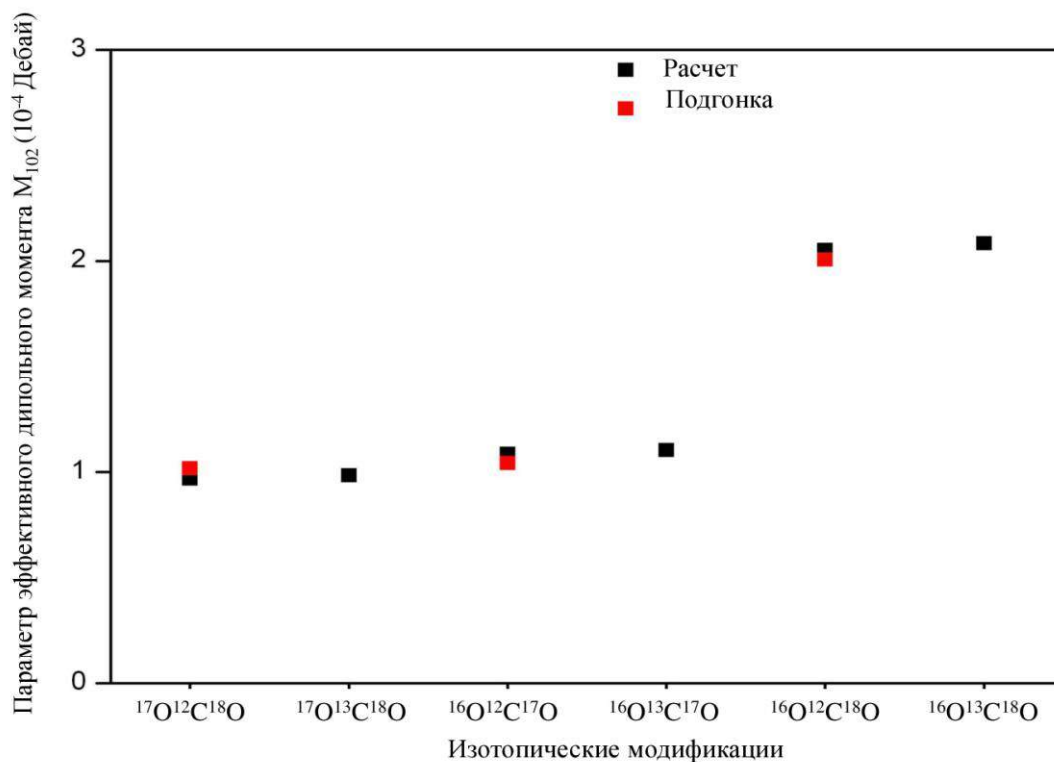


Рис.5.4.6. Сравнение вычисленных и подогнанных значений параметров эффективного дипольного момента M_{102} .

5.5. Выводы

В настоящей работе получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа типов q^0J , qJ , q^2J и q^3J .

Показано, что параметры эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в случае несимметричных изотопических модификаций, слабо зависят от изотопических замещений атомов кислорода и углерода. Таким образом, для расчета интенсивностей линий “разрешенных” полос редких изотопических модификаций молекулы углекислого газа с точностью в 5-10% можно использовать наборы параметров эффективного дипольного момента основной изотопической модификации. Однако при этом необходимо учитывать неоднозначности, возникающие при построении эффективных гамильтонианов.

В случае же полос, активных только для несимметричных модификаций, наблюдается сильная зависимость параметров эффективного дипольного момента от изотопических замещений атомов кислорода.

Получены изотопические соотношения для третьих производных дипольного момента и постоянных ангармоничности несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, которые могут быть использованы для расчета молекулярных постоянных линейных трехатомных молекул типа XY_2 (симметрия $D_{\infty h}$).

Полученные изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента дадут возможность, как расширить спектроскопические базы данных по этой молекуле, так и улучшить точности параметров, содержащихся в них.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [11,12,15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном параграфе приводятся основные выводы и результаты, полученные в настоящей диссертации:

1. В результате анализа спектров поглощения углекислого газа с естественным содержанием изотопов в области 7909-8370 см^{-1} и спектра углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 см^{-1} было идентифицировано более 22950 колебательно-вращательных переходов, соответствующих 362 полосам 11 изотопических модификаций молекулы CO_2 . Впервые в данных областях были идентифицированы 174 новые полосы. Большинство из этих полос имеют интенсивности порядка 10^{-28} - 10^{-30} $\text{см}/\text{молекулу}$.

2. Получены точные спектроскопические константы для 268 полос 11 изотопических модификаций молекулы углекислого газа, которые принадлежат к сериям $\Delta P = 8, 9, 10$ и 11 и включают в себя большое число горячих полос, дающих доступ к полиадам вплоть до $P = 15$. Полученные константы позволяют восстанавливать экспериментальные центры линий с точностью лучше 1×10^{-3} см^{-1} , что сравнимо с экспериментальной погрешностью определения центров линий.

3. Новые измеренные положения линий для 7 изотопических модификаций молекулы CO_2 наряду с другими литературными данными были включены в глобальную подгонку положений линий, выполненную в рамках метода эффективного гамильтониана. Полученные наборы параметров эффективных гамильтонианов воспроизводят экспериментальные центры линий с точностью на уровне 0.001 см^{-1} .

4. На основе измеренных в настоящей работе интенсивностей линий были получены параметры эффективного дипольного момента серий полос $\Delta P = 8, 9, 10$ и 11 для 11 изотопических модификаций молекулы углекислого газа. Отметим, что впервые проведены измерения интенсивностей линий для изотопических модификаций $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5851-6990 см^{-1} и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в области

7909-8370 cm^{-1} . Найденные параметры эффективного дипольного момента восстанавливают интенсивности линий с экспериментальной точностью, заявленной для каждой изотопической модификации молекулы углекислого газа.

5. В исследованной спектральной области наблюдаются резонансные взаимодействия колебательных состояний для 6 изотопических модификаций углекислого газа: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$. Наиболее значительным является возмущение горячей полосы 31112-01101 изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ очень слабой горячей полосой 51105-01101. Вследствие этого возмущения было идентифицировано несколько экстра линий последней полосы.

6. Одним из главных улучшений спектроскопических баз данных углекислого газа в результате настоящих измерений будет включение в них полос серии $\Delta P=8$ изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в области 5900 cm^{-1} , которые отсутствуют в настоящих версиях CDSD, HITRAN и GEISA. Эти полосы существенно влияют на пропускание углекислого газа в окне прозрачности 1.70 мкм планеты Венера.

7. Проведенное в настоящей работе глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекулы углекислого газа будет использовано для создания новой версии банка данных CDSD. Данные, полученные для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, включены в последнюю версию банка данных HITRAN [6].

8. Большой набор положений линий, полученных в настоящей работе, будет использован для уточнения параметров эффективного гамильтониана для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Это позволит в дальнейшем улучшить новую версию банка данных CDSD.

9. Получены изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа типов q^0J , qJ , q^2J и q^3J . Показано, что параметры эффективного дипольного момента молекулы углекислого газа для полос активных как в случае симметричных, так и в

случае несимметричных изотопических модификаций, слабо зависят от изотопических замещений атомов кислорода и углерода. Тогда как, в случае же полос, активных только для несимметричных модификаций, наблюдается сильная зависимость параметров эффективного дипольного момента от изотопических замещений атомов кислорода.

10. Получены изотопические соотношения для третьих производных дипольного момента и постоянных аугармоничности несимметричных изотопических модификаций молекулы углекислого газа, которые могут быть использованы для расчета молекулярных постоянных линейных трехатомных молекул типа XY_2 (симметрия $\text{D}_{\infty\text{h}}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pieter T. Globally averaged marine surface monthly mean data. NOAA/ESRL. <http://www.esrl.noaa.gov/>
2. Перевалов В.И., Ташкун С.А., Тютерев Вл.Г., Люлин О.М. Глобальное моделирование спектров высокого разрешения молекул атмосферных газов // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т.20, №5. С. 398-407.
3. Perevalov V.I., Tashkun S.A. CDS-296 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank): updated and enlarged version for atmospheric applications// Proc.the 10th HITRAN database conference. June 2008, Cambridge, MA, USA. URL: <ftp://ftp.iaa.ru/pub/CDS-2008/>
4. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопозамещение в многоатомных молекулах. Новосибирск: Наука, 1985. 160 с.
5. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопический эффект. Некоторые замечания относительно метода решения задачи // Оптика и спектроскопия. 1979. Т.46, вып. 2. С. 673-682.
6. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Chris Benner D., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Coudert L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Mackie C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G.//The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 130 (2013) 4–50.
7. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Béguier S., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ¹⁸O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm⁻¹: I. Analysis and theoretical modelling of the ¹⁶O¹²C¹⁸O spectrum// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 130 (2013)116-33.
8. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ¹⁸O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm⁻¹: II. Analysis and theoretical modelling of the ¹²C¹⁸O₂, ¹³C¹⁸O₂ and ¹⁶O¹³C¹⁸O spectra// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 136 (2014) 71-88.
9. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ¹⁸O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm⁻¹: II. Analysis and theoretical modelling of the ¹²C¹⁷O₂, ¹⁶O¹²C¹⁷O, ¹⁷O¹²C¹⁸O, ¹⁶O¹³C¹⁷O and ¹⁷O¹³C¹⁸O spectra// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 136 (2014) 89-107.
10. Karlovets E.V., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of carbon dioxide in the 1.19-1.26

- μm region// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 144 (2014) 137-153.
11. Карловец Е.В., Перевалов В.И. Расчет параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J изотопических модификаций молекулы CO_2 . // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 02. С. 101-106.
 12. Karlovets E.V., Perevalov V.I. Influence of the isotopic substitution on the effective dipole moment parameters of carbon dioxide molecule //The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. Bologna.- 2014.
 13. Карловец Е.В., Перевалов В.И. Расчет параметров эффективного дипольного момента изотопических модификаций молекулы CO_2 // VIII Международная школа молодых ученых и специалистов «Физика окружающей среды». Сборник материалы школы -Томск - С. 33-36.
 14. Karlovets E.V., Perevalov V.I. Calculated effective dipole moment parameters of CO_2 // XVIII International Symposium «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Tomsk. 28 June-1 July 2011. Proc. A-22. P. 62.
 15. Карловец Е.В., Перевалов В.И. Расчет параметров эффективного дипольного момента для изотопических модификаций молекулы CO_2 для «запрещенных» полос// VIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Сборник научных трудов. Томск, 26–29 апреля 2011 г. С. 441-444.
 16. Karlovets E.V., Campargue A, Mondelain D, Béguier S, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} : I. Analysis and theoretical modelling of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ spectrum // XIX International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics, 1-6 July 2013, Barnaul, Russia. A-04. P. 14.
 17. Karlovets E.V., Campargue A, Mondelain D, Kassi S, Tashkun SA, Perevalov VI. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of ^{18}O enriched carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} // The 23rd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. Budapest.- 2013.
 18. Karlovets E.V., Campargue A., Mondelain D., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Analysis and theoretical modelling of the spectra of ^{17}O isotopologues of carbon dioxide between 5850 and 7000 cm^{-1} //The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. Bologna.- 2014.
 19. Karlovets E.V., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity Cavity Ring Down spectroscopy of carbon dioxide in the 1.19-1.26 μm region //The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. Bologna.- 2014.
 20. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.:ИЛ, 1949.
 21. Darling B.T., Dennison D.M. The water Vapor molecule // Phys. Rev. 1940. V.57, №1. P. 128-139.
 22. Вильсон У., Дешиус Дж., Кросс Л. Теория колебательных спектров

- молекул. М.: Наука, 1960. С.257
23. Ельяшевич М.А. Вращательно-колебательная энергия молекул // Труды ГОИ, 1938. Т. 12. № 106. С. 3-34.
 24. Watson J.K.G. Simplification of the Molecular Vibration-Rotation Hamiltonian// Mol. Phys. 1968.V.15. №5. P. 479-490.
 25. Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара // Под общей редакцией С.Д. Творогова.- Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. – С. 376
 26. M.R. Aliev and D. Papousek. Molecular vibrational-rotational spectra. Elsevier, (1982).
 27. Watson J.K.G. The Vibration-Rotation Hamiltonian of linear molecules //J. Mol. Phys. 1970.V.19. №4. P. 465-487.
 28. Макушкин Ю.С., Тютюрев Вл. Г., Методы теории возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. – Новосибирск: Наука, 1984.
 29. Aliev M.R., Watson J.K.G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules // J. Mol. Spectrosc. 61 (1976) 29-52.
 30. Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия: Коллективная монография./ Под ред. Л.Н.Сеницы, Е.А.Виноградова. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004. – С.723
 31. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Bykov A.D., Lavrentieva N.N. CDSD-1000, high temperature carbon dioxide spectroscopic databank// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2003.V.82,N 1-4.P. 165-196.
 32. Tashkun S.A., Perevalov V.I. CDSD-4000: High resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank// Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 112 (2011) 1403-1410.
 33. Teffo J.-L., Sulakshina O.N., Perevalov V.I. Effective Hamiltonian for rovibrational energies and line intensities of carbon dioxide // J. Mol. Spectrosc. 156 (1992) 48–64.
 34. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.I.G. Global Fitting of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational–rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 60 (1998) 785–801.
 35. Teffo J.-L., Lyulin O.M., Perevalov V.I., Lobodenko E.I. Application of the Effective Operator Approach to the Calculation of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ Line Intensities //J. Mol. Spectrosc. 187(1998) 28-41.
 36. Perevalov V.I., Lobodenko E.I., Lyulin O.M., and Teffo J.-L. Effective Dipole Moment and Band Intensities Problem for Carbon Dioxide //J. Mol. Spectrosc. 171 (1995) 435-452.
 37. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L. and L.S., Tyuterev V.G. Global fit of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ vibrational-rotational line intensities using the effective operator approach // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 62 (1999) 571-598.

38. Borkov Yu.G., Jacquemart D., Lyulin O.M., Tashkun S.A., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide. Line positions and intensities in the 3200-4700 cm^{-1} region. Global modelling of the line positions of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 137(2014) 57-76.
39. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Lecoutre M., Huet T.R., Campargue A., Bailly D., Esplin M.P. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global treatment of vibrational-rotational spectra and first observation of the $2\nu_1+5\nu_3$ and $\nu_1+2\nu_2+5\nu_3$ absorption bands // *J. Mol. Spectrosc.* 200 (2000) 162-176.
40. Tashkun S.A., Perevalov V.I., J.-L. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$: Global fitting of vibrational-rotational line positions of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ isotopic species of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 210 (2001) 137-145.
41. Tashkun S.A., Tyuterev V.I.G. GIP a program for experimental data reduction in molecular spectroscopy // *Proc. SPIE*. 2205 (1993) 188- 191.
42. Ташкун С.А. Моделирование интенсивностей $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ в диапазоне 4377-5703 cm^{-1} // *Оптика атмосферы и океана*. 8 (2003) 675-79
43. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Уленников О.Н. Колебательно-вращательная спектроскопия водяного пара. Новосибирск: Наука, 1989. С.296
44. Степанов Е.В. Определение изотопического отношения углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в выдыхаемой двуокиси углерода методами диодной лазерной спектроскопии. Труды института общей физики им. АМ Прохорова, 2005, Том. 61, С. 211-253.
45. Romanini D., Kachanov A.A., Sadeghi N. Stoeckel F. CW cavity ring down spectroscopy. // *J. Chem. Phys. Lett.* 264,316–322 (1997).
46. Romanini D., Kachanov A.A., Stoeckel F. Diode laser cavity ring down spectroscopy // *J. Chem. Phys. Lett.* 270, 538–545 (1997).
47. Morville J., Romanini D., Kachanov A.A., Chenevier M. Two schemes for trace detection using cavity ringdown spectroscopy // *Appl. Phys. B* 78, 465–476 (2004).
48. Kassi S., Campargue A. // Cavity ring down spectroscopy with $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *Journal of chemical physics* 137 (2012) 234201.
49. Ding Y., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Hu S.-M., Campargue A. High sensitivity cw-cavity ringdown and Fourier transform absorption spectroscopies of $^{13}\text{CO}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 226 (2004) 146–160.
50. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Champion J.P., Chance K., Coudert L.H., Dana V., Devi V.M., Fally S., Flaud J.M., Gamache R.R., Goldman A., Jacquemart D., Kleiner I., Lacombe N., Lafferty W.J., Mandin J.Y., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Miller C.E., Moazzen-Ahmadi N., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V.I., Perrin A., Predoi-Cross A., Rinsland C.P., Rotger M., Simeckova M., Smith M.A.H., Sung K., Tashkun S.A., Tennyson J., Toth R.A., Vandaele A.C., Vander Auwera J., The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 110 (2009) 533-72.

51. Perevalov B.V., Kassi S., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A. Global effective Hamiltonians of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ improved from CW-CRDS observations in the $5900\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ region // *J. Mol. Spectrosc.* 241(2007) 90-100.
52. Perevalov B.V., Deleporte T., Liu A.W., Kassi S., Campargue A., Vander Auwera J., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. Global modeling of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities from CW-CRDS and FTS measurements in the 1.6 and 2.0 micrometer regions// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*109 (2008) 2009-26.
53. Perevalov B.V., Perevalov V.I., Campargue A., A (nearly) complete experimental linelist for $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ by high sensitivity CW-CRDS spectroscopy between 5851 and 7045 cm^{-1} // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 109 (2008) 2437-62.
54. Majcherova Z., Macko P., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Campargue A. High-sensitivity CW-cavity ringdown spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near $1.5\text{ }\mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 230 (2005) 1–21.
55. Perevalov B.V., Kassi S., Romanini D., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A. CW-cavity ringdown spectroscopy of carbon dioxide isotopologues near $1.5\text{ }\mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 238 (2006) 241–55.
56. Perevalov B.V., Kassi S., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Campargue A // High sensitivity CW-CRDS spectroscopy of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 5851 and 7045 cm^{-1} : Line positions analysis and critical review of the current databases // *J. Mol. Spectrosc.* 252 (2008)143–59.
57. Kassi S., Song K.-F., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near $1.35\text{ }\mu\text{m}$ (I): line positions // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 110 (2009)1801–14.
58. Song K.-F., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I., Campargue A. High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of $^{12}\text{CO}_2$ near $1.35\text{ }\mu\text{m}$ (II): New observations and line intensities modeling // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.*111 (2010) 332–44.
59. Perevalov B.V., Campargue A., Gao B., Kassi S., Tashkun S.A., Perevalov V.I. New CW-CRDS measurements and global modeling of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ absolute line intensities in the $1.6\text{ }\mu\text{m}$ region // *J. Mol. Spectrosc.* 252(2008) 190-7.
60. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Song K.-F., Hu S.-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the $3800\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$ region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 247(2008) 64–75.
61. Chedin A. The carbon dioxide molecule: potential, spectroscopic, and molecular constants from its infrared spectrum // *J. Mol. Spectrosc.*76 (1979) 430–91.
62. Tashkun S.A. Global multi-isotopologue fitting of CO_2 vibrational-rotational line positions using a phenomenological mass dependent effective Hamiltonian// *The XVII Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, July, 2-7 2012, Zelenogorsk, St.Petersburg region, Russia, p.67.

63. Liu A., Naumenko O., Kassi S., Campargue A. High sensitivity CW–CRDS of ^{18}O enriched water near $1.6\ \mu\text{m}$ // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 110 (2009) 1781-800.
64. Rothman L.S., Hawkins R.L., Wattson R.B., Gamache R.R. Energy-levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon-dioxide bands// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 48 (1992) 537-66.
65. Claveau C., Teffo J.-L., Hurtmans D., and Valentin A. Infrared fundamental and first hot bands of $\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // *J. Mol. Spectrosc.* 189 (1998) 153-95.
66. Miller C.E., Montgomery M.A., Onorato R.M., Johnstone C., McNicholas T.P., Kovaric B., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide. II: $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 355-74.
67. Bradley L.C., Soohoo K.L., Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine isotopic species // *IEEE J Quantum Electron* 22 (1986) 234–67.
68. Toth R.A., Miller C.E., Brown L.R., Malathy Devi V., Benner D.C. Line strengths of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and $6800\ \text{cm}^{-1}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 251(2008) 64-89.
69. Teffo J.-L., Claveau C., Valentin A. Infrared fundamental bands of $\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ isotopic variants of carbon dioxide // *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*. 59 (1998) 151–64.
70. Bailly D., Rossetti C. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$: High-resolution emission spectra in the $4.5\ \mu\text{m}$ region: rovibrational transitions $0\nu_2^1\nu_3 \rightarrow 0\nu_2^1(\nu_3-1)$, $\nu_2 = 1$. // *J. Mol. Spectrosc.* 105 (1984) 215-28.
71. Herman M., Liévin J., Vander Auwera J., Campargue C. Global and accurate vibration hamiltonians from high-resolution molecular spectroscopy // *Adv. Chem. Phys.* 108 (1999) 1–431. Wiley, New York.
72. Lyulin O.M., Karlovets E.V., Jacquemart D., Lu Y., Liu A.W., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of ^{17}O - and ^{18}O -enriched carbon dioxide in the 1700 – $8300\ \text{cm}^{-1}$ wavenumber region // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 113 (2012) 2167–81.
73. Toth R.A., Miller C.E., Brown L.R., Devi V.M., Benner D.C. Line positions and strengths of $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ between 2200 and $7000\ \text{cm}^{-1}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 243 (2007) 43–61.
74. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Song K.-F., Hu S.-M. Fourier transform spectroscopy of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in the 3800 – $8500\ \text{cm}^{-1}$ region and the global modeling of the absorption spectrum of $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ // *J. Mol. Spectrosc.* 247 (2008) 64–75.
75. Mandin J.Y. Interpretation of the CO_2 absorption bands observed in the Venus infrared spectrum between 1 and $2.5\ \mu\text{m}$ // *J. Mol. Spectrosc.* 67 (1977) 304–21.
76. Ding Y., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Teffo J.-L., Liu A.W., Hu S.M. $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$: high-resolution absorption spectrum between 4000 and $9500\ \text{cm}^{-1}$ and global fitting of vibration–rotational line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 222 (2003) 276-83.
77. Vaernewijck X de Ghellinck d’Elseghem, Kassi S., Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the $1.6\ \mu\text{m}$ region // *J. Molecular Physics*. 2012;

- 110:2665–71.
78. Bailly D. and Rossetti C. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$: Σ - Σ and Π - Π transitions in CO_2 - N_2 - O_2 -He DC discharges from high information emission Fourier spectra // *J. Mol. Spectrosc.* 119 (1986) 388-97.
 79. Vaernewijck X de Ghellinck d'Elseghem, Kassi S., Herman M. $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ overtone spectroscopy in the 1.64 μm region // *J. Chemical Physics Letters.* 514 (2011) 29–31.
 80. Eiler J.M. Clumped Isotope” geochemistry - The study of naturally occurring, multiply-substituted isotopologues // *Earth and Planetary Science Letters.* 262 (2007) 309-327.
 81. Mikhailenko S.N., Mondelain D., Kassi S., Campargue A., to be published
 82. Guelachvili G. High-resolution Fourier spectra of carbon dioxide and three of its isotopic species near 4.3 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 79 (1980) 72–83.
 83. Paso R., Kauppinen J., Anttila R. Infrared spectrum of CO_2 in the region of the bending fundamental ν_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 79 (1980) 236–53.
 84. Devi V.M., Rinsland C.P., Benner D.C. Absolute intensity measurements of CO_2 bands in the 2395–2680 cm^{-1} region // *Appl. Opt.* 23 (1984) 4067–75.
 85. Bailly D., Rossetti C. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: Analysis of rovibrational transitions $0\nu'_2\nu_3 \rightarrow 0\nu'_2(\nu_3 - 1)$ ($\nu_2 = 0$ and 1) observed in high-resolution emission spectra in the 4.5- μm region // *J. Mol. Spectrosc.* 105 (1984) 331-43.
 86. Rinsland C.P., Benner D.C., Devi V.M., Ferry P.S., Sutton C.H., Richardson D.J. Atlas of high resolution infrared spectra of carbon dioxide: February 1984 edition. NASA Technical Memorandum 85764. 478pp.
 87. Toth R.A. Line positions and strengths of CO_2 in the 1200–1430 cm^{-1} region // *Appl. Opt.* 24 (1985) 261–74.
 88. Jolma K. Infrared spectrum of isotopic carbon dioxide in the region of bending fundamental ν_2 // *J. Mol. Spectrosc.* 111(1985) 211–8.
 89. Bradley L.C., Soohoo K.L., Freed C. Absolute frequencies of lasing transitions in nine isotopic species // *IEEE J Quantum Electron* 1985 22(1985) 234–67.
 90. Esplin M.P., Sakai H., Rothman L.S., Vanasse G.A., Barowy W.M., Huppi R.J. Carbon dioxide line positions in the 2.8 and 4.3 micron regions at 800 Kelvin // AFGL-TR-0046 (1986).
 91. Esplin M.P., Rothman L.S. Spectral measurements of high temperature isotopic carbon dioxide in the 4.5 and 2.8 μm regions // *J. Mol. Spectrosc.* 116 (1985) 351–63.
 92. Benner D.C., Devi V.M., Rinsland C.P., Ferry-Leeper P.S. Absolute intensities of CO_2 lines in the 3140–3410 cm^{-1} spectral region // *Appl. Opt.* 27 (1988) 1588–97.
 93. Rossetti C. and Bailly D., in “XIII Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Riccione, Italy, 13–17 September 1993, Book of Abstracts,” Paper J40. 1993.
 94. Gripp J., Mader H., Dreizler H., Teffo J.-L. The microwave spectrum of carbon dioxide ^{17}OCO and ^{18}OCO // *J. Mol. Spectrosc.* 172 (1995) 430–4.
 95. Kshirsagar R.J., Giver L.P., Chackerian Jr. C, Brown L.R. The rovibrational intensities of the $2\nu_3$ band of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ at 4639 cm^{-1} // *Journal of Quantitative*

- Spectroscopy and Radiative Transfer. 61(1999) 695–701.
96. Christensen L.E, Spiers G.D., Menzies R.T., Jacob J.C. Tunable laser spectroscopy of CO₂ near 2.05 μm: Atmospheric retrieval biases due to neglecting line-mixing // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 113 (2012) 739–48.
 97. Jacquemart D., Gueye F., Lyulin O.M., Karlovets E.V., Baron D., Perevalov V.I. Infrared spectroscopy of CO₂ isotopologues from 2200 to 7000 cm⁻¹: I-Characterizing experimental uncertainties of positions and intensities // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 113 (2012) 961-75.
 98. Pan H., Li X.-F., Lua Y., Liu A.-W., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Hu S.-M. Cavity ring down spectroscopy of ¹⁸O and ¹⁷O enriched carbon dioxide near 795 nm // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 114 (2013) 42–4.
 99. Wilquet V., Mahieux A., Vandaele A.C., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Fedorova A., Korablev O., Montmessin F., Dahoo R., Bertaux J.-L. Line parameters for the 01111–00001 band of ¹²C¹⁶O¹⁸O from SOIR measurements of the Venus atmosphere// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 109 (2008) 895–905.
 100. Robert S., Borkov Y.G, Vander Auwera J., Drummond R., Mahieux A., Wilquet V., Vandaele A.C., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Bertaux J.L. Assignment and rotational analysis of new absorption bands of the carbon dioxide isotopologues in Venus spectra // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 114 (2013) 29-41.
 101. Endo Y., Yoshida K., Saito S., Horota E. The microwave spectrum of carbon dioxide–¹⁸O// *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3511–2.
 102. Chris Benner D., Rinsland C.P., Richardson D.J., Soo T.H., Smith M.A.H. Atlas of high resolution infrared spectra of carbon dioxide: February 1983 edition. NASA Technical Memorandum 84612 (1983) 197 pp.
 103. Rinsland C.P., Benner D.C., Devi V.M. Measurements of absolute line intensities in carbon dioxide bands near 5.2 μm // *Appl. Opt.* 1985;24:1644–
 104. Guelachvili G., Rao Narahari K., Handbook of infrared standards with spectral maps and transition assignments between 3 and 2600 μm, Academic Press, Orlando 1986, 851 pp.
 105. Tennyson et al. IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part II Energy levels and transition wavenumbers for HD¹⁶O, HD¹⁷O, and HD¹⁸O// *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 111(2010) 2160–84.
 106. Tashkun S.A., Perevalov V.I., Teffo J.-L., Rothman L.S., Tyuterev V.I.G. Global Fitting of ¹²C¹⁶O₂ vibrational–rotational line positions using the effective Hamiltonian approach // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 60(1998) 785–801.
 107. Siemsen K.J. Sequence bands of the isotope ¹²C¹⁸O₂ laser// *Opt. Lett.* 6 (1981) 114-6.
 108. Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H, Rinsland C.P. Nitrogen broadening and shift coefficients in the 4.2–4.5-μm bands of CO₂ // *Journal of Quantitative*

- Spectroscopy and Radiative Transfer. 76 (2003) 289-307.
109. Esplin M.P., Huppi R.J., Vanasse G.A. Spectral measurements of high temperature $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the 4.3 μm region // *Appl. Opt.* 21 (1982) 1681-5.
 110. Maki A.G., Chou C.C., Evenson K.M., Zink L.R., Shy J.T. Improved molecular constants and frequencies for the CO_2 laser from new high-J regular and hot-band frequency measurements // *J. Mol. Spectrosc.* 167(1994) 211-24.
 111. Baldacci A., Linden L., Devi V.M., Narahari Rao K., Fridovich B. Interpretation of the $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ spectrum at 4.4 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 72 (1978) 135-42.
 112. Baldacci A., Rinsland C.P., Smith M.A.H, Narahari Rao K. Spectrum of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ spectrum at 2.8 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 94 (1982) 351-62.
 113. Esplin M.P., Hoke M.L. In: High resolution Fourier transform spectroscopy technical digest. Washington, DC: Optical Society of America, 1992. p. 78-80.
 114. Esplin M.P., Huppi R.J., Vanasse G.A. Spectral measurements of high temperature $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ and $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ in the 4.3 μm region // *Appl. Opt.* 21 (1982) 1681-5.
 115. Bailly D. Private communication, 1997.
 116. Campargue A., Song K.-F., Mouton N., Perevalov V.I., Kassi S. High sensitivity CW-Cavity Ring Down Spectroscopy of five $^{13}\text{CO}_2$ isotopologues of carbon dioxide in the 1.26–1.44 μm region (I): Line positions // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 111 (2010) 659–74.
 117. Reisfeld M.J., Flicker H., Goldblatt M. Analysis of the Fourier transform spectrum of $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ in the 4.3- and 16- μm regions // *J. Mol. Spectrosc.* 83 (1980) 175-84.
 118. Ding Y., Campargue A., Bertseva E., Tashkun S., Perevalov V.I. Highly sensitive absorption spectroscopy of carbon dioxide by ICLAS-VeCSEL between 8800 and 9530 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 231(2005) 117-23
 119. Villanueva G., Mumma M.J., Novak R., Hewagama T. Discovery of multiple bands of isotopic CO_2 in the prime spectral regions used when searching for CH_4 and HDO on Mars // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 109 (2008) 883-94.
 120. Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H, Rinsland C.P. Pressure broadening and pressure shift coefficients in the $2\nu_2^0$ and ν_1 bands of $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 60 (1998) 771-83.
 121. Devi V.M., Benner D.C., Smith M.A.H, Rinsland C.P. Nitrogen broadening and shift coefficients in the 4.2–4.5- μm bands of CO_2 // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 76 (2003) 289-307.
 122. Rinsland C.P., Benner D.C., Devi V.M., Ferry P.S., Sutton C.H., Richardson D.J. Atlas of high resolution infrared spectra of carbon dioxide: February 1984 edition, NASA Technical Memorandum 85764; 1984. p.478.
 123. Golebiowski D., Herman M., Lyulin O.M. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ spectroscopy in the 1.2-1.25 μm region // *J. Phys.* 91 (2013) 963-65.

124. Chedin A., Teffo J.-L. The carbon dioxide molecule: A new derivation of the potential, spectroscopic and molecular constants // *J. Mol. Spectrosc.* 107(1984) 333-42.
125. Jacquinet-Husson N., Crepeau L., Armante R., Boutammine C., Chedin A., Scott N.A., et al. The 2009 edition of the GEISA Spectroscopic database. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 112 (2011) 2395-445.
126. Miller C.E., Brown L.R. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide I. $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ line positions // *J. Mol. Spectrosc.* 228 (2004) 329-54.
127. Giver L.P., Chackerian C., Spencer M.N., Brown L.R., Wattson R.B. The Rovibrational Intensities of the $(40^0_1) \leftarrow (00^0_0)$ Pentad Absorption Bands of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ between 7284 and 7921 cm^{-1} // *J. Mol. Spectrosc.* 175 (1996) 104-11.
128. Teffo J.-L., Claveau C., Kou Q., Guelachvili G., Ubelmann A., Perevalov V.I., Tashkun S.A. Line Intensities of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 1.2–1.4 μm spectral region // *J. Mol. Spectrosc.* 201(2000) 249-55.
129. Laraia A.L., Gamache R.R., Lamouroux J., Gordon I.E., Rothman L.S. Total internal partition sums to support planetary remote sensing. *Icarus* 215 (2011) 391–400.
130. Valero F.P.J. Absolute intensity measurements of the CO_2 bands $401_{\text{III}} \leftarrow 000$ and $411_{\text{III}} \leftarrow 010$ // *J. Mol. Spectrosc.* 68 (1977) 269–79.
131. Valero F.P.J., Boese R.W. The absorption spectrum of CO_2 around 7740 cm^{-1} // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 18 (1977) 391–8.
132. Wattson R.B., Giver L.P., Kshirsagar R.J., Freedman R.S., Chackerian Jr. C. Direct numerical diagonalization line-by-line calculations compared to line parameters in several weak interacting CO_2 bands near 7901 cm^{-1} . *Proceedings of Fifth Biennial HITRAN Conference.* Bedford, MA, 1998. p. 29.
133. Shao J., Gao X.M., Deng L.H., Huang W., Yang Y., Pei S.X., Yuan Y.Q., Zhang W.J. Highly sensitive tunable diode laser absorption spectroscopy of CO_2 around 1.31 μm // *Chin. Phys. Lett.* 21 (2004) 1908-10.
134. Wang L., Perevalov V.I., Tashkun S.A., Ding Y., Hu S.-M. Absolute line intensities of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ in the 4200–8500 cm^{-1} region // *J. Mol. Spectrosc.* 234 (2005) 84–92.
135. Huang X., Freedman R.S., Tashkun S.A., Schwenke D.W., Lee T.J. Semi-empirical $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ IR line lists for simulations up to 1500 K and 20,000 cm^{-1} // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 130 (2013) 134–46.
136. Lobodenko E.I., Perevalov V.I., Lyulin O.M., Teffo J.-L. Dipole-Moment Derivatives of Nitrous Oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 205 (2001) 239-247.
137. Быков А.Д., Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Изотопические соотношения для производных дипольного момента многоатомных молекул // *Изв. вузов. Физика.* 1980. №10. С.80-84.
138. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Изотопический эффект в линейных X_2Y молекулах // *Изв. вузов. Физика.* 1997. №4. С.54-58.
139. Wattson R.B., Rothman L.S. Direct numerical diagonalization: Wave of the future. // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 48

- (1992) 763-780.
140. Gangemi F. Effect of isotopic substitution of the dipole moment of molecules of symmetrical configuration // J. Chemical Physics. 39 (1963) 3490-3496.
141. Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. // J. Mol. Spectrosc. 213 (2002) 145-52.
142. Teffo J.-L., Daumont L., Claveau C., Valentin A., Tashkun S.A., and Perevalov V.I. Infrared spectra of the $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ species of carbon dioxide: II. The 1500-3000 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. 219 (2003) 271-81.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1. Спектроскопические константы для полос $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Константы нижнего состояния [64]													
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$									
00001e	0.0	0.36818450	1.18701	-0.0015									
01101e	662.37335	0.36860192	1.20678	0.0186									
01101f	662.37335	0.36915324	1.20692	-0.0285									
10002e	1259.42520	0.36812143	1.36612	0.1819									
02201e	1325.141	0.36956416	1.24872	-0.3814									
02201f	1325.141	0.36956416	1.23158	0.0603									
10001e	1365.84343	0.36851237	1.02206	0.0963									
11102e	1901.73695	0.36852010	1.32316	0.1576									
11102f	1901.73695	0.36931323	1.36848	0.0443									
03301e	1988.328	0.37026432	1.29798	-0.0519									
03301f	1988.328	0.37026432	1.29798	0.0517									
11101e	2049.33885	0.36862827	1.11901	0.0388									
11101f	2049.33885	0.36950956	1.08162	0.0427									
00011e	2332.11231	0.36528875	1.18424	0.0014									
12202e	2549.449	0.369659	1.3	0									
12202f	2549.449	0.369659	1.34	0									
04401e	2651.931	0.37091415	1.29016	-0.0576									
04401f	2651.931	0.37091415	1.29016	-0.0576									
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	$n_{\text{tot}}/N_{\text{tot}}^a$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^b	Наблюд, линии ^c	n/N^d	RMS^e	Замеч ание ^g	Предыд, работы ^h
P= 8													
10022e	5858.025427(55)	0.36250172(15)	1.38495(83)	0.185(12)	76/76	10022e-00001e	8-0	5858.025427(55)	P8/R69	76/76	0.25		P,M,W
10021e	5959.953963(48)	0.362628972(66)	0.99826(17)		130/132	10021e-00001e	8-0	5959.953963(48)	P67/R68	130/132	0.29		P,M,W
P= 9													
41103e	5888.36230(77)	0.3675176(18)	1.1367(88)		14/15	41103e-00001e	9-0	5888.36230(77)	R41	14/15	0.61		
30014e	5993.582702(58)	0.36635450(14)	1.80476(75)	0.732(11)	133/133	30014e-00001e	9-0	5993.582702(58)	P63/R70	133/133	0.30		P,L,M,W
22213e	6029.0133(16)	0.3671029(21)	1.2687(68)		19/33	22213e-00001e	9-0	6029.0133(16)	P44/R49	19/33	0.87		
30013e	6127.780905(66)	0.36451660(13)	1.38601(54)	1.2209(61)	146/156	30013e-00001e	9-0	6127.780905(66)	P82/R82	146/156	0.36		P,T,L,M,W
22212e	6211.07599(38)	0.36661692(63)	1.3121(28)	-0.623(34)	44/48	22212e-00001e	9-0	6211.07599(38)	P60/R72	44/48	0.54		

30012e	6254.591395(69)	0.36528451(12)	0.84620(51)	0.3709(55)	146/150	30012e-00001e	9-0	6254.591395(69)	P76/R82	146/150	0.39		P,T,L,M,W
41101e	6305.96944(23)	0.36888774(59)	0.7978(29)		35/45	41101e-00001e	9-0	6305.96944(23)	P42/R48	35/45	0.50		
22211e	6405.58454(52)	0.36708968(86)	1.4251(31)		30/38	22211e-00001e	9-0	6405.58454(52)	P51/R54	30/38	0.53		
30011e	6429.172989(75)	0.36663198(19)	0.6165(11)	0.261(16)	129/133	30011e-00001e	9-0	6429.172989(75)	P71/R66	129/133	0.39		P,M,W
11122e	6475.809201(64)	0.36291586(10)	1.31285(30)		105/108	11122e-00001e	9-0	6475.809201(64)	P50/R62	105/108	0.35		P
11122f	6475.809349(94)	0.36368704(14)	1.37697(38)		60/60	11122f-00001e	9-0	6475.809349(94)	Q63	60/60	0.36		P
11121e	6618.556184(89)	0.36288122(20)	1.09376(82)		88/91	11121e-01101e	9-1	5956.18283(89)	P48/R53	82/85	0.45		P,W
						11121e-01101f	9-1		Q8	6/6			
	6618.556623(66)	0.36288048(10)	1.08953(28)		106/111	11121e-00001e	9-0	6618.556623(66)	P46/R66	106/111	0.37		P
11121f	6618.556636(66)	0.363673039(86)	1.06459(20)		63/65	11121f-00001e	9-0	6618.556636(66)	Q70	63/65	0.28		P
	6618.556636(66)	0.36888774(59)	1.06459(20)		96/99	11121f-01101f	9-1	5956.183290(66)	P54/R55	92/93	0.36		P,W
						11121f-01101e	9-1	5956.183290(66)	Q16	4/6			M
00031e	6922.196784(46)	0.359497993(42)	1.178971(70)		158/164	00031e-00001e	9-0	6922.196784(46)	P85/R78	158/164	0.31	1	P,T,L,W
P=10													
50006e	6129.64137(12)	0.37008551(57)	2.3623(47)		42/47	50006e-00001e	10-0	6129.64137(12)	P32/R36	42/47	0.43		
50005e	6306.35243(12)	0.36782790(35)	1.9259(16)		48/57	50005e-00001e	10-0	6306.35243(12)	P46/R53	48/57	0.49		
50004e	6442.977246(97)	0.36647999(34)	1.1535(26)	1.540(51)	76/81	50004e-00001e	10-0	6442.977246(97)	P61/R59	76/81	0.41		
50003e	6595.67242(18)	0.3676829(20)	1.469(49)	-240.1(33)	37/68	50003e-00001e	10-0	6595.67242(18)	P51/R50	37/68	0.43	2	
50003e	6595.67213(52)	0.3676826(39)	1.421(80)	-244.2(47)	33/62	50003e-01101e	10-1	5933.29878(52)	P50/R47	33/62	0.52		P
31114e	6597.70321(15)	0.3663991(16)	0.718(41)	241.5(28)	73/119	31114e-01101e	10-1	5935.32986(15)	P58/R55	61/103	0.57	3	P, W
						31114e-01101f	10-1		Q20	12/16			
	6597.70493(85)	0.3663461(58)	-1.514(85)		16/28	31114e-00001e	10-0	6597.70493(85)	P35/R31	16/28	0.69		
31114f	6597.703060(83)	0.36758543(15)	1.70746(51)		101/109	31114f-01101f	10-1	5935.329710(83)	P58/R62	99/105	0.44		P,M,W
						31114f-01101e	10-1		Q27	2/4			
31113e	6762.67435(13)	0.36498564(35)	1.1790(20)	-0.762(27)	125/137	31113e-01101e	10-1	6100.30100(13)	P63/R73	104/115	0.78		P,W
						31113e-01101f	10-1		Q30	21/22			
31113f	6762.67468(11)	0.36619861(36)	1.2336(25)	-0.901(44)	124/132	31113f-01101f	10-1	6100.30133(11)	P64/R63	106/109	0.61		P,W
						31113f-01101e	10-1		Q29	18/23			
42202e	6771.59652(37)	0.3696652(11)	2.0252(60)		21/23	42202e-01101e	10-1	6109.22317	P38/R39	21/23	0.43		
42202f	6771.59457(30)	0.3696695(11)	1.1766(92)		14/18	42202f-01101f	10-1	6109.22122	P37/R35	14/18	0.32		
31112e	6927.57994(12)	0.36532052(66)	0.9539(62)		76/150	31112e-01101e	10-1	6265.20659(12)	P64/R72	60/132	0.53	4	P,W
						31112e-01101f	10-1		Q32	16/18			
31112f	6927.58020(20)	0.3666209(13)	0.833(16)		57/151	31112f-01101f	10-1	6265.20685(20)	P62/R75	45/133	0.70	5	P,W
						31112f-01101e	10-1		Q32	12/18			
20023e	7056.86278(13)	0.36303294(35)	1.5875(16)		77/87	20023e-01101e	10-1	6394.48943(13)	P33/R54	41/48	0.59		
						20023e-01101f	10-1		Q48	36/39			
12222e	7099.02826(17)	0.36406589(69)	1.2631(67)	1.05(16)	83/96	12222e-01101e	10-1	6436.65491(17)	P43/R54	58/68	0.68		
						12222e-01101f	10-1		Q39	25/28			
12222f	7099.02853(16)	0.36406297(58)	1.2861(39)		72/78	12222f-01101f	10-1	6436.65518(16)	P41/R39	46/50	0.66		
						12222f-01101e	10-1		Q40	26/28			
31111e	7122.645907(81)	0.36622017(24)	0.9184(16)	0.638(27)	118/132	31111e-01101e	10-1	6460.272557(81)	P57/R66	103/114	0.44		P

						31111e-01101f	10-1		Q21	15/18				
31111f	7122.645854(78)	0.36774382(14)	0.86863(43)		101/112	31111f-01101f	10-1	6460.272504(78)	P63/R62	101/112	0.41		P	
20022e	7171.01965(14)	0.36194445(35)	1.0958(14)		49/54	20022e-10002e	10-2	5911.59445(14)	P40/R51	49/54	0.55			
12221e	7272.53683(27)	0.3639658(10)	1.2707(64)		20/23	12221e-02201e	10-2	5947.39583(27)	P26/R38	20/23	0.53			
	7272.54216(11)	0.36396008(24)	1.2522(10)		91/101	12221e-01101e	10-1	6610.16881(11)	P37/R52	57/62	0.52			
						12221e-01101f	10-1		Q50	34/39				
12221f	7272.53814(20)	0.36395517(87)	1.0903(63)		29/34	12221f-02201f	10-2	5947.39714(20)	P38/R37	27/30	0.57			
						12221f-02201e	10-2		Q6	2/4				
	7272.54261(11)	0.36395724(23)	1.10681(85)			85/101	12221f-01101f	10-1	6610.16926(11)	P43/R51	54/66	0.51		
							12221f-01101e	10-1		Q55	31/35			
20021e	7303.66514(14)	0.36321126(31)	0.8460(12)		79/85	20021e-01101e	10-1	6641.29179(14)	P31/R52	44/47	0.68			
						20021e-01101f	10-1		Q55	35/38				
	7303.66538(14)	0.36321366(42)	0.8613(22)			39/46	20021e-10001e	10-2	5937.82195(14)	P38/R47	39/46	0.49		
01131e	7547.527554(67)	0.359993955(82)	1.19345(17)		137/142	01131e-01101e	10-1	6885.154204(67)	P77/R65	126/131	0.46		P,W	
						01131e-01101f	10-1		Q12	11/11		P		
01131f	7547.527306(66)	0.36050417(10)	1.20107(24)		117/133	01131f-01101f	10-1	6885.153956(66)	P78/R63	103/119	0.43		P,W	
						01131f-01101e	10-1		Q14	14/14		P		
P=11														
40015e	7181.21255(12)	0.36693822(50)	2.0708(48)	1.37(12)	66/69	40015e-10002e	11-2	5921.78735(12)	P46/R53	66/69	0.44			
32214e	7210.65672(19)	0.36747263(92)	1.2095(73)		36/39	32214e-02201e	11-2	5885.51572(19)	P21/R38	32/35	0.61			
						32214e-02201f	11-2		Q5	4/4				
32214f	7210.65681(14)	0.36747212(65)	1.5916(49)		31/35	32214f-02201f	11-2	5885.51581(14)	P20/R36	31/35	0.38			
40014e	7338.775003(69)	0.36472773(19)	1.66082(95)		116/130	40014e-10001e	11-2	5972.931570(69)	P41/R47	36/47	0.43			
						40014e-10002e	11-2	6079.349803(69)	P45/R47	80/83		P		
32213e	7401.513869(87)	0.36655489(24)	1.3597(12)		90/99	32213e-02201e	11-2	6076.372869(87)	P51/R49	78/87	0.46		P	
						32213e-02201f	11-2		Q17	12/12				
32213f	7401.513900(74)	0.36655455(15)	1.33472(55)		91/99	32213f-02201f	11-2	6076.372900(74)	P49/R59	80/87	0.42		P	
						32213f-02201e	11-2		Q17	11/12				
40013e	7465.09899(10)	0.36431048(19)	0.85064(64)		149/171	40013e-10001e	11-2	6099.25556(10)	P58/R57	76/86	0.69			
						40013e-10002e	11-2	6205.67379(10)	P57/R57	73/85		P		
32212e	7594.85582(13)	0.36669134(32)	1.4352(14)		72/82	32212e-02201e	11-2	6269.71482(13)	P48/R49	65/74	0.56		P	
						32212e-02201f	11-2		Q25	7/8				
32212f	7594.85533(12)	0.36668763(25)	1.07460(91)		68/76	32212f-02201f	11-2	6269.71433(12)	P52/R55	66/73	0.56		P	
						32212f-02201e	11-2		Q25	2/3				
40012e	7625.55231(10)	0.36589131(22)	0.61067(79)		105/123	40012e-10001e	11-2	6259.70888(10)	P57/R57	84/91	0.60		P	
						40012e-10002e	11-2	6366.12711(10)	P37/R34	21/32		P		
21123e	7659.99544(44)	0.3631629(32)	1.326(48)		9/11	21123e-10002e	11-2	6400.57024(44)	R24	9/11	0.41			
21123f	7659.997266(49)	0.36420772(47)	1.1912(78)		4/5	21123f-10002e	11-2	6400.572066(49)	Q23	4/5	0.20			
32211e	7810.35469(38)	0.367208 (15)	38.48(87)		11/69	32211e-02201e	11-2	6485.21369(38)	P41/R48	8/65	0.49	6		
						32211e-02201f	11-2		Q7	3/4				
32211f	7810.35546(36)	0.367120(13)	23.52(68)		12/68	32211f-02201f	11-2	6485.21446(36)	P42/R42	9/64	0.49	7		

						32211f-02201e	11-2		Q7	3/4			
21122e					/27	21122e-02201e	11-2		P25/R26	/14		8	
						21122e-10002e	11-2		P12/R18	/13			
21122f					/11	21122f-02201f	11-2		P12/R16	/5		9	
						21122f-10002e	11-2		Q17	/6			
40011e	7830.19331(13)	0.36717546(38)	0.3359(20)		84/101	40011e-10001e	11-2	6464.34988(13)	P46/R46	52/63	0.69		
						40011e-10002e	11-2	6570.76811(13)	P40/R37	32/38			
13321e	7924.26449(29)	0.3646586(11)	1.1688(78)		23/28	13321e-02201e	11-2	6599.12349(29)	R29	6/10	0.71		
						13321e-02201f	11-2		Q40	17/18			
13321f	7924.26442(29)	0.3646593(11)	1.1963(76)		23/27	13321f-02201f	11-2	6599.12342(29)	R22	6/9	0.70		
						13321f-02201e	11-2		Q40	17/18			
21121e	7975.88212(59)	0.3631243(25)	0.962(23)		13/24	21121e-10001e	11-2	6610.03869(59)	P25/R30	13/24	0.50		
21121f	7975.8742(38)	0.3642485(96)	1.142(57)		9/10	21121f-10001e	11-2	6610.0308(38)	Q34	9/10	0.66		
10032e	8120.101795(62)	0.35970339(11)	1.38538(33)		149/161	10032e-10001e	11-2	6754.258362(62)	P52/R46	58/68	0.45		P
						10032e-10002e	11-2	6860.676595(62)	P66/R39	91/93			
02231e	8173.31326(11)	0.36100134(23)	1.23097(73)		82/89	02231e-02201e	11-2	6848.17226(11)	P61/R39	77/84	0.59		P
						02231e-02201f	11-2		Q11	5/5			
02231f	8173.313606(98)	0.36099991(19)	1.22016(64)		86/89	02231f-02201f	11-2	6848.172606(98)	P61/R39	80/83	0.52		P
						02231f-02201e	11-2		Q11	6/6			
10031e	8220.357354(80)	0.35968136(15)	0.99153(49)		94/103	10031e-10001e	11-2	6854.513921(80)	P64/R41	94/103	0.44		P
P=12													
41115e	7777.4571(48)	0.366503(16)	1.79(12)		6/6	41115e-11102e	12-3	5875.7202(48)	R30	6/6	0.93		
41115f	7777.4606(45)	0.368278(37)	2.30(72)		5/5	41115f-11102f	12-3	5875.7237(45)	R18	5/5	0.69		
41114e	7957.03339(28)	0.3648744(13)	1.136(14)	-3.83(39)	35/45	41114e-11102e	12-3	6055.29644(28)	P34/R50	35/45	0.68		
41114f	7957.03295(27)	0.36636275(95)	1.3586(63)		35/45	41114f-11102f	12-3	6055.29600(27)	P37/R38	35/45	0.66		
41113e	8123.58040(24)	0.3647170(11)	0.941(10)		36/40	41113e-11101e	12-3	6074.24155(24)	P34/R34	13/15	0.66		
						41113e-11102e	12-3	6221.84345(24)	P24/R30	23/25			
41113f	8123.57937(36)	0.3661678(20)	0.949(21)		39/46	41113f-11101f	12-3	6074.24052(36)	P23/R32	19/21	0.84		
						41113f-11102f	12-3	6221.84242(36)	P24/R30	20/25			
41112e	8310.60982(31)	0.36555005(94)	0.9001(49)		25/30	41112e-11101e	12-3	6261.27097(31)	P28/R42	25/30	0.62		
41112f	8310.61003(39)	0.3671953(15)	0.873(11)		18/23	41112f-11101f	12-3	6261.27118(39)	P24/R38	18/23	0.72		
11132f	8725.74088(20)	0.36088156(50)	1.3740(21)		45/50	11132f-11102f	12-3	6824.00393(20)	P52/R30	45/50	0.64		
11132e	8725.74141(27)	0.36011961(72)	1.3152(37)		35/46	11132e-11102e	12-3	6824.00446(27)	P46/R38	35/46	0.62		
03331e	8799.58037(16)	0.36177169(38)	1.2802(15)		45/56	03331e-03301e	12-3	6811.25237(16)	P53/R24	43/51	0.57		
						03331e-03301f	12-3		Q20	2/5			
03331f	8799.58048(15)	0.36177115(36)	1.2760(15)		44/58	03331f-03301f	12-3	6811.25248(15)	P53/R24	41/52	0.53		
						03331f-03301e	12-3		Q20	3/6			
11131e	8866.49790(23)	0.35999942(73)	1.0726(43)		23/32	11131e-11101e	12-3	6817.15905(23)	P43/R30	23/32	0.48		
11131f	8866.49762(33)	0.36075310(89)	1.0649(46)		25/32	11131f-11101f	12-3	6817.15877(33)	P46/R27	25/32	0.72		
00041e	9180.23163(38)	0.3566105(11)	1.1849(66)		24/27	00041e-00011e	12-3	6848.11932(38)	P42/R25	24/27	0.73		
P=13													

12232e	9336.89274(79)	0.3612740(39)	1.247(41)		10/10	12232e-12202e	13-4	6787.44374(79)	P30	10/10	0.67		
12232f	9336.89327(67)	0.3612717(29)	1.264(27)		10/11	12232f-12202f	13-4	6787.44427(67)	P32	10/11	0.58		
04431e	9426.3272(14)	0.3625016(53)	1.294(41)		9/15	04431e-04401e	13-4	6774.3962(14)	P30/R32	9/15	0.89		
04431f	9426.3242(11)	0.3625111(45)	1.357(35)		10/18	04431f-04401f	13-4	6774.3932(11)	P30/R32	10/18	0.85		

Примечания

^a N_{tot} общее число наблюдаемых переходов в данном колебательном состоянии и n_{tot} число наблюдаемых переходов, которые были включены в подгонку.

^b $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^c Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^d N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^e RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

^f Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^g 1 – 31 линия этой полосы насыщена в CRDS спектре. Соответствующие положения линий были взяты из базы данных HITRAN.

2 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 31114e (уровни энергии пересекаются при $J=34$). Возмущенные линии ($J > 31$) исключены из подгонки.

3 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 50003e (уровни энергии пересекаются при $J=33$). Возмущенные линии ($J > 31$) исключены из подгонки.

4 – Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 51105e (уровни энергии пересекаются при $J=38$). Возмущенные линии ($J > 32$) исключены из подгонки.

5 – Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 51105f (уровни энергии пересекаются при $J=35$). Возмущенные линии ($J > 25$) исключены из подгонки.

6 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 21122e (уровни энергии пересекаются при $J=16$). Возмущенные линии ($J > 14$) исключены из подгонки.

7 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 21122f (уровни энергии пересекаются при $J=18$). Возмущенные линии ($J > 17$) исключены из подгонки.

8 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 32211e. Спектроскопические константы не подгонялись.

9 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 32211f. Спектроскопические константы не подгонялись.

^h Предыдущие работы: M: Работа [75]; T: Работа [73]; L: Работа [72]; P: Работа [56]; W: Работа [74].

Таблица 2. Спектроскопические константы для полос $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния								
00001e	0	0.34681727	1.05368	0.0042	[64]								
01101e	657.328810(21) ^a	0.34723017(60)	1.0706(11)	0	Настоящая работа ^b								
01101f	657.328810(21) ^a	0.34772382(59)	1.0759(10)	0	Настоящая работа ^b								
10002e	1230.3242	0.34652340	1.16834	0.0925	[64]								
02201e	1315.084	0.34812573	1.15253	0	[64]								
02201f	1315.084	0.34812573	1.09342	0	[64]								
10001e	1347.09265	0.34740293	0.91732	-0.0015	[64]								
11102e	1868.703932(41) ^a	0.3470080(35)	1.189(16)	0	Настоящая работа ^b								
11102f	1868.703932(41) ^a	0.3476703(38)	1.194(17)	0	Настоящая работа ^b								
03301e	1973.246982(43) ^a	0.3487770(35)	1.149(18)	0	Настоящая работа ^b								
03301f	1973.246982(43) ^a	0.3487765(35)	1.142(16)	0	Настоящая работа ^b								
11101e	2024.530247(72) ^a	0.3474637(28)	1.0057(98)	0	Настоящая работа ^b								
11101f	2024.530247(72) ^a	0.3482944(40)	0.978(15)	0	Настоящая работа ^b								
00011e	2314.04634	0.34409045	1.05115	0.0048	[64]								
20003e	2447.054451(45) ^a	0.3464065(84)	0.	0	Настоящая работа ^b								
12202e	2511.813005(48) ^a	0.348067(12)	1.29(11)	0	Настоящая работа ^b								
12202f	2511.813005(48) ^a	0.348018(38)	0.83(25)	0	Настоящая работа ^b								
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	n_{tot}/N_{tot} ^d	Подогнанные полосы	$P'-P''$	$\square G_v^e$	Наблюд линии ^f	n/N ^g	RMS^h	Замеч ание ⁱ	Предыд. работы ^j
$P=9$													
30014e	5903.039959(78)	0.34443560(16)	1.56002(72)	0.4368(83)	64/64	30014e-00001e	9-0	5903.039959(78)	P60/R78	64/64	0.3		T,W
30013e	6024.50372(11)	0.34332418(24)	1.0642(13)	1.094(17)	72/72	30013e-00001e	9-0	6024.50372(11)	P72/R70	72/72	0.4		L,T,W
22212e	6133.45243(62)	0.34545933(54)	1.24331(99)	0	25/26	22212e-00001e	9-0	6133.45243(62)	P50/R70	25/26	0.8		
30012e	6166.625035(86)	0.34460047(18)	0.76468(84)	0.262(10)	64/64	30012e-00001e	9-0	6166.625035(86)	P68/R76	64/64	0.3		T,W
41101e	6230.0816(11)	0.3480104(27)	0.681(14)	0	13/13	41101e-00001e	9-0	6230.0816(11)	P38/R40	13/13	0.9		
22211e	6339.45616(68)	0.34611961(99)	1.3471(30)	0	14/14	22211e-00001e	9-0	6339.45616(68)	P52/R52	14/14	0.5		
30011e	6359.57173(12)	0.34578891(14)	0.51553(29)	0	68/68	30011e-00001e	9-0	6359.57173(12)	P70/R72	68/68	0.5		W
11122f	6409.30967(16)	0.34235902(21)	1.20112(51)	0	31/31	11122f-00001e	9-0	6409.30967(16)	Q66	31/31	0.4		
11122e	6409.30970(12)	0.34170691(14)	1.15326(32)	0	58/58	11122e-00001e	9-0	6409.30970(12)	P62/R72	58/58	0.5		W
11121f	6558.03816(10)	0.34281032(12)	0.95821(27)	0	32/32	11121f-00001e	9-0	6558.03816(10)	Q70	32/32	0.3		
11121e	6558.03821(85)	0.34205643(11)	0.97577(27)	0	57/57	11121e-00001e	9-0	6558.03821(85)	P50/R68	57/57	0.4		W
00031e	6868.978548(70)	0.338643828(55)	1.046445(80)	0	80/80	00031e-00001e	9-0	6868.978548(70)	P90/R80	80/80	0.3	1	L,T,W,B

22213e	5949.032(19) ^a					22213e-00001e	9-0		P54/R54	/20		3	
41102e	5987.65160(60) ^a					41102e-00001e	9-0		P50	/4		2	
P= 10													
31114f	6500.18958(27) ^c	0.34564519(66)	1.4951(13)	0.	24/24	31114f-01101f	10-1	5842.86075(27)	R64	24/24	0.4		W
31114e	6500.19051(28) ^c	0.34451063(68)	1.3466(13)	0.	23/23	31114e-01101e	10-1	5842.86166(28)	R63	23/23	0.7		W
31113e	6659.51534(11) ^c	0.34385043(60)	1.0732(11)	0.	74/76	31113e-01101e	10-1	6002.18651(11)	P69/R71	63/64	0.6		W
						31113e-01101f	10-1		Q28	11/12			
31113f	6659.51577(10) ^c	0.34490872(61)	1.1032(11)	0.	74/74	31113f-01101f	10-1	6002.18694(10)	P72/R64	60/60	0.4		W
						31113f-01101e	10-1		Q39	14/14			
42202e	6673.3064(14) ^c	0.3486450(21)	1.8847(65)	0.	10/10	42202e-01101e	10-1	6015.9774(14)	P39/R47	6/6	0.8		
42202f	6673.3133(14) ^c	0.3486300(24)	0.8927(76)	0.		42202f-01101f	10-1	6015.9843(14)	P26/R48	4/4			
31112f	6834.68299(11) ^c	0.34572950(62)	0.9027(11)	0.	60/60	31112f-01101f	10-1	6177.35416(11)	P64/R64	50/50	0.4		W
						31112f-01101e	10-1		Q33	10/10			
31112e	6834.68307(11) ^c	0.34449929(64)	0.9212(13)	0.	62/62	31112e-01101e	10-1	6177.35424(11)	P65/R57	50/50	0.5		W
						31112e-01101f	10-1		Q30	12/12			
20023e	6972.19217(18) ^c	0.34144321(79)	1.3850(28)	0.	30/30	20023e-01101e	10-1	6314.86334(18)	P33/R45	19/19	0.6		
						20023e-01101f	10-1		Q32	11/11			
12222e	7028.04397(15) ^c	0.34279085(71)	1.1528(22)	0.	49/50	12222e-01101e	10-1	6370.71514(15)	P41/R41	34/34	0.5		
						12222e-01101f	10-1		Q48	15/16			
12222f	7028.04411(15) ^c	0.34278948(72)	1.1435(21)	0.	42/44	12222f-01101f	10-1	6370.71528(15)	P40/R46	26/26	0.5		
						12222f-01101e	10-1		Q49	16/18			
31111f	7045.72804(14) ^c	0.34684761(63)	0.8031(12)	0.	47/47	31111f-01101f	10-1	6388.39921(14)	P62/R58	47/47	0.4		
31111e	7045.72870(12) ^c	0.34538998(62)	0.8068(12)	0.	55/56	31111e-01101e	10-1	6388.39987(12)	P59/R63	52/53	0.6		
						31111e-01101f	10-1		Q14	3/3			
20022e	7082.22384(28) ^c	0.3411890(11)	0.9027(63)	0.	13/13	20022e-01101e	10-1	6424.89501(28)	P35	4/4	0.8		
						20022e-01101f	10-1		Q40	9/9			
12221e	7207.06482(13) ^c	0.34304284(63)	1.1588(14)	0.	61/61	12221e-01101e	10-1	6549.73599(13)	P39/R55	40/40	0.5		
						12221e-01101f	10-1		Q50	21/21			
12221f	7207.06562(13) ^c	0.34304052(63)	0.9939(12)	0.	54/55	12221f-01101f	10-1	6549.73679(13)	P34/R58	34/35	0.6		
						12221f-01101e	10-1		Q47	20/20			
20021e	7232.51129(12) ^c	0.34253053(63)	0.7713(13)	0.	59/64	20021e-01101e	10-1	6575.18246(12)	P39/R51	39/40	0.6		
						20021e-01101f	10-1		Q56	20/24			
01131e	7489.63922(10) ^c	0.33912583(62)	1.0612(12)	0.	75/75	01131e-01101e	10-1	6832.31039(10)	P83/R67	67/67	0.4		T,W
						01131e-01101f	10-1		Q30	8/8			
01131f	7489.638956(94) ^c	0.33958479(61)	1.0704(11)	0.	90/90	01131f-01101f	10-1	6832.310146(94)	P82/R76	73/73	0.4		T,W
						01131f-01101e	10-1		Q45	17/17			
P= 11													
40015e	7069.72631(72)	0.3449324(12)	1.7113(43)	0	13/13	40015e-10002e	11-2	5839.40211(72)	R48	13/13	0.5		
40014e	7209.00732(17)	0.34305484(45)	1.3120(27)	1.144(44)	71/75	40014e-10001e	11-2	5861.91467(17)	R46	11/15	0.6		
						40014e-10002e	11-2	5978.68312(17)	P62/R66	60/60			

32213e	7295.76282(16)	0.34525557(36)	1.2761(14)	0	45/47	32213e-02201e	11-2	5980.67882(16)	P56/R44	42/42	0.6		
						32213e-02201f	11-2		Q13	3/5			
32213f	7295.76336(17)	0.34525231(38)	1.1513(14)	0	51/52	32213f-02201f	11-2	5980.67936(17)	P53/R55	44/45	0.7		
						32213f-02201e	11-2		Q16	7/7			
40013e	7341.52747(14)	0.34379469(24)	0.72561(80)	0	94/94	40013e-10001e	11-2	5994.43482(14)	P52/R54	47/47	0.7		
						40013e-10002e	11-2	6111.20327(14)	P62/R58	47/47			
32212e	7497.57785(16)	0.34571489(30)	1.36934(98)	0	42/42	32212e-02201e	11-2	6182.49385(16)	P50/R60	38/38	0.6		
						32212e-02201f	11-2		Q13	4/4			
32212f	7497.57828(17)	0.34571169(32)	0.9537(11)	0	38/38	32212f-02201f	11-2	6182.49428(17)	P43/R59	35/35	0.6		
						32212f-02201e	11-2		Q18	3/3			
40012e	7522.32075(21)	0.34519587(37)	0.5157(11)	0	51/52	40012e-10001e	11-2	6175.22810(21)	P54/R64	39/39	0.9		
						40012e-10002e	11-2	6291.99655(21)	P26/R34	12/13			
21123e	7569.90658(40)	0.3417782(23)	1.234(20)	0	15/15	21123e-10002e	11-2	6339.58238(40)	P34/R30	10/10	0.5		
21123f	7569.90640(98)	0.3426585(65)	1.377(60)	0		21123f-10002e	11-2	6339.58220(98)	Q30	5/5			
13322f	7649.72723(74)	0.3435237(39)	1.396(41)	0	12/12	13322f-02201f	11-2	6334.64323(74)	R29	9/9	0.8		
						13322f-02201e	11-2		Q26	3/3			
13322e	7649.73002(61)	0.3435113(36)	1.277(38)	0	6/6	13322e-02201e	11-2	6334.64602(61)	R28	5/5	0.4		
						13322e-02201f	11-2		Q25	1/1			
21122e	7720.8536(23)	0.3415363(74)	0.873(52)	0	12/12	21122e-10002e	11-2	6490.5294(23)	R32	7/7	0.6		
21122f	7720.8571(10)	0.3424202(75)	0.871(92)	0		21122f-10002e	11-2	6490.5329(10)	Q26	5/5			
32211e	7727.16297(27)	0.3466058(12)	1.722(13)	3.60(36)	35/35	32211e-02201e	11-2	6412.07897(27)	P50/R46	32/32	0.6		
						32211e-02201f	11-2		Q9	3/3			
32211f	7727.16417(24)	0.34659912(98)	0.9184(66)	0	31/31	32211f-02201f	11-2	6412.08017(24)	P41/R35	28/28	0.7		
						32211f-02201e	11-2		Q12	3/3			
40011e	7744.47460(19)	0.34632670(48)	0.2059(18)	0	44/44	40011e-10001e	11-2	6397.38195(19)	P50/R54	37/37	0.7		
						40011e-10002e	11-2	6514.15040(19)	P10/R22	7/7			
13321f	7853.99887(31)	0.3436718(11)	1.0780(61)	0	16/16	13321f-02201f	11-2	6538.91487(31)	R41	11/11	0.5		
						13321f-02201e	11-2		Q34	5/5			
13321e	7854.00018(31)	0.3436685(11)	1.0536(66)	0	19/19	13321e-02201e	11-2	6538.91618(31)	R40	12/12	0.6		
						13321e-02201f	11-2		Q27	7/7			
21121f	7898.03116(82)	0.3434706(23)	0.919(13)	0	16/19	21121f-02201e	11-2	6582.94716(82)	Q38	3/6	0.8		
						21121f-10001e	11-2	6550.93851(82)	Q38	13/13			
21121e	7898.03268(53)	0.3424171(16)	0.9337(95)	0	19/19	21121e-02201f	11-2	6582.94868(53)	Q29	5/5	0.9		
						21121e-10001e	11-2	6550.94003(53)	R40	14/14			
10032e	8041.52955(12)	0.33855394(20)	1.19256(59)	0	84/84	10032e-10001e	11-2	6694.43690(12)	P50/R46	29/29	0.6		
						10032e-10002e	11-2	6811.20535(12)	P66/R44	55/55			
02231f	8110.78658(11)	0.34005989(19)	1.08505(48)	0	60/60	02231f-02201f	11-2	6795.70258(11)	P69/R39	47/47	0.5		
						02231f-02201e	11-2		Q28	13/13			
02231e	8110.78674(14)	0.34005986(21)	1.12111(56)	0	73/73	02231e-02201e	11-2	6795.70274(14)	P68/R60	59/59	0.6		
						02231e-02201f	11-2		Q41	14/14			
10031e	8147.51670(13)	0.33913207(19)	0.89228(50)	0	59/59	10031e-10001e	11-2	6800.42405(13)	P66/R60	59/59	0.5		

<i>P= 12</i>													
41114e	7827.14431(22) ^c	0.3435564(34)	1.122(14)	0	28/32	41114e-11102e	12-3	5958.43834(22)	P43/R51	28/32	0.9		
41114f	7827.14337(31) ^c	0.3447934(41)	1.115(19)	0	24/24	41114f-11102f	12-3	5958.43940(31)	P38/R36	24/24	0.8		
33313e	7933.33430(59) ^c	0.3460334(62)	1.189(48)	0	11/11	33313e-03301e	12-3	5960.08726(59)	P31/R31	5/5	0.7		
33313f	7933.33645(83) ^c	0.3460323(44)	1.219(24)	0		33313f-03301f	12-3	5960.08941(83)	P28/R34	6/6			
41113f	7998.63049(62) ^c	0.3452494(49)	0.925(31)	0	8/8	41113f-11101f	12-3	5974.10017(62)	P32/R22	8/8	0.5		
	7998.62700(32) ^c	0.3452472(37)	0.925(16)	0	18/18	41113f-11102f	12-3	6129.92303(32)	P34/R44	18/18	0.6		
41113e	7998.63115(49) ^c	0.3439120(30)	0.954(12)	0	11/11	41113e-11101e	12-3	5974.10083(49)	P27/R41	11/11	0.2		
	7998.62574(43) ^c	0.3439197(39)	1.015(19)	0	15/15	41113e-11102e	12-3	6129.92177(43)	P41/R35	15/15	0.6		
33312e	8157.84195(80) ^c	0.3463405(71)	1.130(93)	0	12/12	33312e-03301e	12-3	6184.59491(80)	P25/R15	5/5	0.3		
33312f	8157.84261(79) ^c	0.3463326(75)	1.057(86)	0		33312f-03301f	12-3	6184.59557(79)	P26/R14	7/7			
41112f	8200.95046(38) ^c	0.3463828(51)	0.840(32)	0	8/8	41112f-11101f	12-3	6176.42014(38)	P32/R2	8/8	0.7		
41112e	8200.95117(29) ^c	0.3448184(37)	0.861(33)	0	17/17	41112e-11101e	12-3	6176.42085(29)	P27/R25	17/17	0.4		
41111f	8437.38606(74) ^c	0.3475099(66)	0.851(68)	0	9/9	41111f-11101f	12-3	6412.85574(74)	P26/R24	9/9	0.8		
11132e	8642.99650(20) ^c	0.3390728(37)	1.204(17)	0	38/38	11132e-11102e	12-3	6774.29253(20)	P51/R37	36/36	0.5		
						11132e-11102f	12-3		Q4	2/2			
11132f	8642.99656(19) ^c	0.3397123(40)	1.209(19)	0	39/39	11132f-11102f	12-3	6774.29259(19)	P56/R40	36/36	0.4		
						11132f-11102e	12-3		Q5	3/3			
03331e	8732.40291(22) ^c	0.3407728(37)	1.134(20)	0	41/41	03331e-03301e	12-3	6759.15587(22)	P51/R39	34/34	0.7		
						03331e-03301f	12-3		Q20	7/7			
03331f	8732.40312(19) ^c	0.3407716(36)	1.120(17)	0	44/44	03331f-03301f	12-3	6759.15608(19)	P56/R40	34/37	0.6		
						03331f-03301e	12-3		Q19	7/7			
11131e	8788.58521(18) ^c	0.3393492(28)	0.9791(94)	0	37/37	11131e-11101e	12-3	6764.05489(18)	P47/R49	37/37	0.6		
11131f	8788.58555(23) ^c	0.3400676(39)	0.955(14)	0	38/38	11131f-11101f	12-3	6764.05523(23)	P46/R46	38/38	0.6		
00041e	9109.91604(22)	0.33592440(56)	1.0470(27)	0	31/31	00041e-00011e	12-3	6795.86970(22)	P47/R43	31/31	0.5		B
<i>P= 13</i>													
20033e	9197.86838(93) ^c	0.3387080(86)	0.	0	7/7	20033e-20003e	13-4	6750.81388(93)	P32/R28	7/7	0.8		
12232f	9249.60730(13) ^c	0.340102(36)	0.84(23)	0		12232f-12202f	13-4	6737.79425(13)	P29/R29	6/6			
12232e	9249.61183(86) ^c	0.340129(12)	1.110(95)	0	17/17	12232e-12202e	13-4	6737.79878(86)	P28/R30	11/11	0.4		
04431e	9354.52943(26) ^a					04431e-04401e	13-4	6722.6654(26)	P12/R12	/2		2	
04431f	9354.52938(12) ^a					04431f-04401f	13-4	6722.6648(12)	P29/R23	/6		2	

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a Колебательная энергия получена в результате предсказаний с помощью эффективного гамильтониана.

^b Вращательные константы и константы центробежного искажения (и центр полосы) определялись подгонкой к измеренным положениям линий.

^c Значение энергии, G_v , для верхнего колебательного состояния было получено с помощью добавления ΔG_v к колебательному значению нижнего состояния.

^d N_{tot} общее число наблюдаемых переходов в данном колебательном состоянии и n_{tot} число наблюдаемых переходов, которые были включены в подгонку.

^e $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^f Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^g N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^h RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

ⁱ 1 – Положения линий P04-P36 и R02-R28 были взяты из работы [73].

2 – Несколько линий. Спектроскопические константы не подгонялись. Центр полосы был получен с помощью эффективного гамильтониана.

3 – Резонансное взаимодействие Кориолиса с 33302e (перечение уровней энергии при $J=35$). Спектроскопические константы не подгонялись.

^j Предыдущие работы: L: Работа [72]; T: Работа [73]; W: Работа [74]; B: Работа [70]

Таблица 3. Спектроскопические константы для полос $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851–6990 см^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния						
00001e	0.	0.3468343	1.05943	0.149	[68]						
01101e	638.4656	0.3472117	1.08815	0	[68]						
01101f	638.4656	0.3477167	1.07691	0	[68]						
10002e	1220.3842	0.3468727	1.2199	0.173	[67]						
02201e	1276.572812(75) ^a	0.3480758(84)	1.121(38)	0	Настоящая работа ^b						
02201f	1276.573378(75) ^a	0.3480694(83)	1.085(45)	0	Настоящая работа ^b						
10001e	1318.6967	0.3470225	0.9066	0.104	[67]						
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^d	Наблюд. линии ^e	n/N^f	RMS ^g	Предыд. работы ⁱ
P=9											
30013e	5927.256066(92)	0.34359617 (28)	1.2777(20)	0.903(36)	30013e-00001e	9-0	5927.256066(92)	P52/R62	55/55	0.3	P
30012e	6043.49484(13)	0.34400415(36)	0.7682(22)	0.571(35)	30012e-00001e	9-0	6043.49484(13)	P54/R66	48/50	0.4	P
30011e	6201.85352(20)	0.34526141(48)	0.5650(21)	0	30011e-00001e	9-0	6201.85352(20)	P44/R50	31/35	0.6	
11121e	6383.72557(37)	0.3419434(11)	0.9590(55)	0	11121e-00001e	9-0	6383.72557(37)	R42	13/15	0.5	
11121f	6383.72560(45)	0.3426605(14)	0.9470(89)	0	11121f-00001e	9-0	6383.72560(45)	Q40	12/14	0.7	
00031e	6673.29851(10)	0.33896346(19)	1.04987(79)	0.1103(88)	00031e-00001e	9-0	6673.29851(10)	P78/R80	72/74	0.4	P
P=10											
31113e	6538.1496(46) ^a				31113e-01101e ^h	10-1	5899.8609(46) ^h	P39/R37	/24		
31113f	6538.1401(46) ^a				31113f-01101f ^h	10-1	5899.8513(46) ^h	P32/R48	/29		
31112e	6691.80807(32)	0.3441148(17)	0.950(16)	0	31112e-01101e	10-1	6053.34247(32)	P33/R31	19/22	0.6	
31112f	6691.80776(22)	0.34529194(77)	0.9129(48)	0	31112f-01101f	10-1	6053.34216(22)	P42/R38	22/23	0.5	
01131e	7277.44062(14)	0.33941119(25)	1.07738(77)	0	01131e-01101e	10-1	6638.97502(14)	P57/R59	49/51	0.5	P
01131f	7277.44045(13)	0.33987906(19)	1.07207(50)	0	01131f-01101f	10-1	6638.97485(13)	P54/R64	48/48	0.5	P
P=11											
10032e	7835.59047(39)	0.3392400(14)	1.179(10)	0	10032e-10002e	11-2	6615.20627(39)	P38/R32	27/29	0.8	
02231e	7881.27825(31) ^c	0.3403134(88)	1.098(41)	0	02231e-02201e	11-2	6604.70536(31)	P40/R36	19/22	0.6	
02231f	7881.27919(26) ^c	0.3403053(87)	1.076(49)	0	02231f-02201f	11-2	6604.70574(26)	P49/R33	23/23	0.6	
10031e	7929.83732(28)	0.33901494 (74)	0.8758(36)	0	10031e-10001e	11-2	6611.14062(28)	P46/R36	22/24	0.5	

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a Колебательная энергия получена в результате предсказаний с помощью эффективного гамильтониана.

^b Вращательные константы и константы центробежного искажения (и центр полосы) определялись подгонкой к измеренным положениям линий.

^c Значение энергии, G_v , для верхнего колебательного состояния было получено с помощью добавления ΔG_v к колебательному значению нижнего состояния.

$$^d \Delta G_v = G_v' - G_v''.$$

^e Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^f N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^g RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

^h Резонансное взаимодействие Кориолиса с 42202. Спектроскопические константы не подгонялись. Центр полосы был получен с помощью эффективного гамильтониана.

ⁱ Предыдущие работы: P: Работа [53].

Таблица 4. Спектроскопические константы для полос $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^7$	Константы нижнего состояния									
00001e	0.	0.36818116	1.18498	0	[64]									
01101e	643.3187428	0.368555056	1.20167	-0.0547	[66]									
01101f	643.3187428	0.369123657	1.21077	0.0274	[66]									
02201e	1286.982	0.36949264	1.22940	0	[64]									
02201f	1286.982	0.36949264	1.22900	0	[64]									
10001e	1342.27778	0.36802125	1.01052	0	[64]									
10002e	1244.90023	0.36853201	1.38123	0	[64]									
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	n_{tot}/N_{tot}^a	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^b	Наблюд. линии ^c	n/N^d	rms^e	Замеч ание ^f	Предыд, работы ^g	
P= 9														
30014e	5876.59512(14)	0.36716506(45)	1.8830(23)	0	46/47	30014e-00001e	9-0	5876.59512(14)	P12/R45	46/47	0.6		P1	
30013e	6026.624658(18)	0.36517425(26)	1.5580(19)	0.677(36)	109/109	30013e-00001e	9-0	6026.624658(18)	P58/R60	109/109	0.4		P2,D1,M	
30012e	6140.12276(10)	0.36453138(22)	0.87387(85)	0	94/109	30012e-00001e	9-0	6140.12276(10)	P64/R64	94/109	0.5	1	P2,D1,D2	
30011e	6279.48866(11)	0.36591265(35)	0.6796(27)	0.572(54)	80/80	30011e-00001e	9-0	6279.48866(11)	P51/R60	80/80	0.4		D1,D2	
11122e	6314.55563(29)	0.36333883(85)	1.3121(35)	0	23/24	11122e-00001e	9-0	6314.55563(29)	P17/R49	23/24	0.7		D2	
11122f	6314.55537(24)	0.36419675(90)	1.3924(61)	0	23/23	11122f-00001e	9-0	6314.55537(24)	Q39	23/23	0.5		D2	
11121e	6449.11967(23)	0.36273372(68)	1.0951(33)	0	35/38	11121e-00001e	9-0	6449.11967(23)	P23/R45	35/38	0.7		D2	
11121f	6449.11948(25)	0.36347577(75)	1.0664(42)	0	27/27	11121f-00001e	9-0	6449.11948(25)	Q43	27/27	0.6		D2	
00031e	6728.355010(61)	0.359816063(72)	1.17541(15)	0	137/139	00031e-00001e	9-0	6728.355010(61)	P72/R73	137/139	0.4		D1,D2	
P= 10														
31113e	6639.30338(28)	0.3651334(18)	0.513(22)	0	32/51	31113e-01101e	10-1	5995.98464(28)	P40/R46	32/51	0.7	2	P2	
31113f	6639.30417(30)	0.3664574(24)	0.624(38)	0	36/65	31113f-01101f	10-1	5995.98464(30)	P44/R43	36/65	0.7	3	P2	
31112f	6790.26699(15)	0.36613360(41)	1.0437(20)	0	45/45	31112f-01101f	10-1	6146.94825(15)	P46/R46	45/45	0.5		P2,D2	
31112e	6790.26733(17)	0.36488894(39)	1.0706(15)	0	48/56	31112e-01101e	10-1	6146.94859(17)	P44/R52	48/56	0.6		P2,D2	
31111f	6955.30566(19)	0.36698893(50)	0.8432(25)	0	49/49	31111f-01101f	10-1	6311.98692(19)	P37/R47	49/49	0.7		D2	
31111e	6955.30586(16)	0.36557829(52)	0.8888(29)	0	42/44	31111e-01101e	10-1	6311.98712(16)	P36/R44	42/44	0.5		D2	
01131e	7336.97618(10)	0.36027058(19)	1.18753(56)	0	222/230	01131e-01101e	10-1	6693.65744(10)	P59/R63	99/100	0.6		D2	
						01131e-01101f	10-1		Q19	14/15			P1	
01131f	7336.97630(10)	0.36079384(20)	1.20033(61)	0		01131f-01101f	10-1	6693.65756(10)	P59/R60	98/99			D2	
						01131f-01101e	10-1		Q20	16/16			P1	
P= 11														
40013e	7351.69066(45)	0.3637581(24)	0.517(24)	0	18/18	40013e-10002e	11-2		P33/R22	18/18	0.8		P2	
10032e	7911.56939(17)	0.36043212(52)	1.3892(31)	0	55/56	10032e-10002e	11-2	6666.66916(17)	P41/R41	55/56	0.6		D2	
02231e	7945.99672(13)	0.36125060(43)	1.2133(27)	0	60/62	02231e-02201e	11-2	6659.01472(13)	P42/R41	57/59	0.5		D2	
						02231e-02201f	11-2		Q5	3/3			P1	

02231f	7945.99675(13)	0.36125051(45)	1.2134(28)	0	59/61	02231f-02201f	11-2	6659.01475(13)	P42/R41	56/58	0.5		D2
						02231f-02201e	11-2		Q5	3/3		P1	
10031e	8009.25309(16)	0.35952391(56)	1.0056(37)	0	41/42	10031e-10001e	11-2	6666.97531(16)	P40/R32	41/42	0.5		D2

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a N_{tot} общее число наблюдаемых переходов в данном колебательном состоянии и n_{tot} число наблюдаемых переходов, которые были включены в подгонку.

^b $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^c Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^d N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^e RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

^f 1 - Резонансное взаимодействие Кориолиса + l -типа с 33301e (пересечение уровней энергии при $J=58$).

2 –Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 51106e (пересечение уровней энергии при $J=33$).

3 - Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 51106f (пересечение уровней энергии при $J=30$).

^g Предыдущие работы: P1: Работа [53]; P2: Работа [55]; D1: Работа [76]; D2: Работа [49]; M: Работа [75].

Таблица 5. Спектроскопические константы для полос $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851–6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2 \ell_2V_3r \varepsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния							
00001e	0.	0.37861462	1.26428	0	[64]							
01101e	664.72914	0.37902973	1.26216	0	[64]							
01101f	664.72914	0.37961283	1.27387	0	[64]							
10002e	1272.28663	0.37870010	1.46815	0	[64]							
02201e	1329.843	0.380030	1.31	0	[64]							
02201f	1329.843	0.380030	1.30	0	[64]							
10001e	1376.02747	0.37877938	1.08312	0	[64]							
Состояние ($V_1V_2 \ell_2V_3r \varepsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^a	Наблюд. линии ^b	n/N^c	RMS^d	Замеч ание ^e	Предыд, работы ^f
$P=8$												
10022e	5885.32060(12)	0.37292536(30)	1.4789(11)	0	10022e-00001e	8-0	5885.32060(12)	P30/R52	61/71	0.51		P
10021e	5986.128713(90)	0.37271694(24)	1.0677(11)	0	10021e-00001e	8-0	5986.128713(90)	P50/R47	69/69	0.40		P
$P=9$												
30014e	6033.47614(10)	0.37704212(33)	1.9517(25)	0.961(50)	30014e-00001e	9-0	6033.47614(10)	P61/R54	99/101	0.44		P,L
30013e	6175.951623(71)	0.37498388(19)	1.5501(10)	1.109(14)	30013e-00001e	9-0	6175.951623(71)	P59/R70	105/106	0.36		P,L
30012e	6298.112530(69)	0.37531443(16)	0.91110(82)	0.514(11)	30012e-00001e	9-0	6298.112530(69)	P68/R74	120/127	0.37		P,L
30011e	6463.480404(92)	0.37675465(28)	0.6948(19)	0.636(33)	30011e-00001e	9-0	6463.480404(92)	P63/R64	107/115	0.44		P,L
11122e	6505.30254(11)	0.37328131(32)	1.4027(16)	0	11122e-00001e	9-0	6505.30254(11)	P45/R46	54/64	0.43		
11122f	6505.30280(16)	0.37411531(38)	1.4730(16)	0	11122f-00001e	9-0	6505.30280(16)	Q51	35/38	0.47		
11121e	6646.93855(19)	0.37302948(57)	1.1717(30)	0	11121e-00001e	9-0	6646.93855(19)	P34/R44	38/45	0.65	1	
11121f	6646.93959(26)	0.37383347(75)	1.1315(37)	0	11121f-00001e	9-0	6646.93959(26)	Q48	35/39	0.74	2	
00031e	6945.597515(88)	0.36967212(14)	1.25529(37)	0	00031e-00001e	9-0	6945.597515(88)	P68/R62	100/102	0.48		P,L
11121e	6646.93938(58)	0.3730251(26)	1.149(23)	0	11121e-01101e	9-1	5982.21024(58)	P15/R32	10/11	0.66		
11121f	6646.93871(64)	0.3738402(43)	1.196(44)	0	11121f-01101e	9-1	5982.20957(64)	P30/R28	9/10			
$P=10$												
31114e	6641.33291(24)	0.37673398(73)	1.6139(43)	0	31114e-01101e	10-1	5976.60377(24)	P45/R39	31/35	0.64		
31114f	6641.33381(26)	0.37831259(73)	1.7912(37)	0	31114f-01101f	10-1	5976.60467(26)	P46/R37	30/34	0.65		
31113e	6810.89444(15)	0.37534533(55)	1.2067(47)	-2.03(10)	31113e-01101e	10-1	6146.16530(15)	P56/R55	69/76	0.51		P,L
31113f	6810.89385(16)	0.37665538(39)	1.3653(19)	0	31113f-01101f	10-1	6146.16471(16)	P47/R47	61/69	0.56		P,L
31112e	6972.728679(93)	0.37546064(18)	1.08669(59)	0	31112e-01101e	10-1	6307.999540(93)	P56/R59	82/87	0.50		P,L
					31112e-01101f	10-1		Q16	5/11			
31112f	6972.728468(71)	0.37679681(15)	1.05813(51)	0	31112f-01101f	10-1	6307.999330(71)	P58/R56	88/90	0.41		P,L
					31112f-01101e	10-1		Q13	7/8			
31111e	7160.43924(15)	0.37634425(40)	0.9263(18)	0	31111e-01101e	10-1	6495.71010(15)	P47/R49	47/55	0.52		

31111f	7160.43994(18)	0.37788965(51)	0.8906(26)	0	31111f-01101f	10-1	6495.71080(18)	P41/R45	48/54	0.57		
01131f	7573.09230(21)	0.37070963(32)	1.2673(10)	0	01131f-01101f	10-1	6908.36316(21)	P60/R39	45/74	0.57	3	P,L
01131e	7573.09249(22)	0.37017054(54)	1.2406(27)	0	01131e-01101e	10-1	6908.36335(22)	P47/R38	35/63	0.52		P,L
<i>P= II</i>												
40014e	7397.75813(27)	0.37542785(88)	1.8358(67)	0	40014e-10002e	11-2	6125.47150(27)	P37/R31	21/22	0.44		
32213f	7450.9696(14)	0.3769769(84)	1.34(10)	0	32213f-02201f	11-2	6121.1266(14)	P11/R26	8/8	0.95		
40013e	7525.82030(13)	0.37434176(40)	0.9809(22)	0	40013e-10001e	11-2	6149.79283(13)	P45/R44	26/32	0.52		
					40013e-10002e	11-2	6253.53367(13)	P44/R33	34/38			
32212e	7641.74192(43)	0.3769195(16)	1.467(11)	0	32212e-02201e	11-2	6311.89892(43)	P37/R38	11/12	0.74		
32212f	7641.74270(46)	0.3769104(16)	1.1097(99)	0	32212f-02201f	11-2	6311.89970(46)	P37/R39	16/17			
40012e	7676.42510(22)	0.37590824(70)	0.6817(38)	0	40012e-10001e	11-2	6300.39763(22)	P40/R45	34/42	0.69		
32211e	7851.0325(34)	0.377802(35)	1.85(67)	0	32211e-02201e	11-2	6521.1895(34)	P10/R19	7/7	0.93		
32211f	7851.0370(14)	0.377499(24)	1.22(82)	0	32211f-02201f	11-2	6521.1940(14)	P19/R33	6/6			
40011e	7872.4203(18)	0.3773072(60)	0.415(42)	0	40011e-10001e	11-2	6496.3928(18)	R33	8/9	0.73		
02231e	8201.031377 ^g				02231e-02201e	11-2	6871.188377 ^g	P36	/6		4	P
02231f	8201.031332 ^g				02231f-02201f	11-2	6871.188332 ^g	P36	/6			P

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^b Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^d RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

^e 1 - Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 31114e (пересечение уровней энергии при $J=39$).

2 - Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 31114f (пересечение уровней энергии при $J=36$).

3 - e и f компоненты смешиваются вплоть до $J=6$ в P -ветви и до $J=29$ в R -ветви. Неразрешенные линии были исключены из подгонки.

4 - Все e и f компоненты неразрешены.

^f Предыдущие работы: L: Работа [72]; P: Работа [56].

^g Наблюдалось только несколько линий. Значения G_v , и ΔG_v получены из предсказаний эффективного гамильтониана.

Таблица 6. Спектроскопические константы для полос $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния							
00001e	0.	0.356931872	1.11566	0	[65]							
01101e	659.701654	0.357347188	1.13217	0	[65]							
01101f	659.701654	0.357868213	1.13798	0	[65]							
10002e	1244.594135	0.356737834	1.26346	0.192	[65]							
02201e	1319.818	0.358276600	1.19470	-0.245	[65]							
02201f	1319.818	0.358276600	1.15598	0.049	[65]							
10001e	1355.654216	0.357407042	0.97108	0.210	[65]							
03301e	1980.2757 ^a	0.35894276	1.19206	0	Настоящая работа ^a							
03301f	1980.2757 ^a	0.35894255	1.19057	0	Настоящая работа ^a							
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^b	Наблюд. линии ^c	n/N^d	RMS_e	Зам еч. ^f	Предыд. работы ^g
P= 8												
10021e	5930.28915(12)	0.35171833(37)	0.9449(20)	0	10021e-00001e	8-0	5930.28915(12)	P46/R43	64/64	0.51		
P= 9												
30014e	5946.97861(10)	0.35482043(30)	1.6688(21)	0.472(37)	30014e-00001e	9-0	5946.97861(10)	P65/R59	108/109	0.49		L
30013e	6073.761161(97)	0.35331366(28)	1.1968(17)	1.009(26)	30013e-00001e	9-0	6073.761161(97)	P65/R67	114/123	0.49	1	L, X ₁ , X ₂
30012e	6207.76048(10)	0.35441221(25)	0.8035(15)	0.3345(23)	30012e-00001e	9-0	6207.76048(10)	P68/R66	104/106	0.43		L, X ₂
30011e	6391.96188(11)	0.35566762(21)	0.55532(78)	0	30011e-00001e	9-0	6391.96188(11)	P58/R52	94/96	0.56		X ₂
11122e	6440.84194(17)	0.35174275(39)	1.2280(16)	0	11122e-00001e	9-0	6440.84194(17)	P35/R53	47/53	0.63		
11122f	6440.84247(13)	0.35244951(32)	1.2846(14)	0	11122f-00001e	9-0	6440.84247(13)	Q50	35/35	0.38		
11121e	6586.13178(14)	0.35191686(34)	1.0237(15)	0	11121e-00001e	9-0	6586.13178(14)	P41/R50	55/56	0.55		
11121f	6586.13135(10)	0.35269105(19)	1.00843(65)	0	11121f-00001e	9-0	6586.13135(10)	Q56	39/39	0.30		
00031e	6893.712316(70)	0.348514663 (79)	1.10796(16)	0	00031e-00001e	9-0	6893.712316(70)	P81/R67	123/123	0.43		L
11121e	6586.13152(76)	0.3519191(32)	1.019(30)	0	11121e-01101e	9-1	5926.42987(76)	P25/R29	12/12	0.53		
11121f	6586.13151(27)	0.3526754(18)	0.984(25)	0	11121f-01101f	9-1	5926.42987(27)	P20/R29	9/9	0.68		
P= 10												
31114e	6547.22988(23)	0.35478555(79)	1.4168(46)	0	31114e-01101e	10-1	5887.52823(23)	P25/R42	41/41	0.71		
31114f	6547.22893(22)	0.3560364(12)	1.679(17)	0.303(58)	31114f-01101f	10-1	5887.52728(22)	P25/R44	51/54	0.67		
31113e	6708.65831(15)	0.35384052(53)	1.0881(40)	-1.074(82)	31113e-01101e	10-1	6048.95666(15)	P50/R59	76/76	0.62		
31113f	6708.65764(13)	0.35497236(32)	1.1716(16)	0	31113f-01101f	10-1	6048.95599(13)	P47/R50	71/75	0.57		
31112e	6878.33146(13)	0.35436302(28)	0.9723(10)	0	31112e-01101e	10-1	6218.62981(13)	P58/R52	76/76	0.63		
31112f	6878.33112(11)	0.35562924(25)	0.9456(10)	0	31112f-01101f	10-1	6218.62947(11)	P51/R52	64/67	0.47		
31111e	7081.59558(20)	0.35526211(73)	0.8564(47)	0	31111e-01101e	10-1	6421.89393(20)	P41/R32	38/44	0.58		
31111f	7081.59570(16)	0.35675307(42)	0.8359(22)	0	31111f-01101f	10-1	6421.89405(16)	P48/R42	42/49	0.51		
12221e	7237.54470(51)	0.3529443(21)	1.195(16)	0	12221e-01101e	10-1	6577.84305(51)	R23	32/33	0.64		

					12221e-01101f	10-1		Q35					
12221f	7237.54498(41)	0.3529375(17)	0.976(14)	0	12221f-01101f	10-1	6577.84333(41)	R34					
					12221f-01101e	10-1		Q30					
20021e	7265.4792(11)	0.3523380(65)	0.790(72)	0	20021e-01101e	10-1		6605.7775(11)	P18/R27	8/9	0.91		
					20021e-01101f	10-1	Q21						
01131e	7516.56633(17)	0.34900390(27)	1.12219 (75)	0	01131e-01101e	10-1	6856.86468(17)	P64/R46	72/81	0.73			
					01131e-01101f	10-1		Q7					
01131f	7516.56728(17)	0.34948656(26)	1.13196(67)	0	01131f-01101f	10-1	6856.86563(17)	P67/R37	62/74	0.69			
P=11													
40014e	7271.58940(21)	0.35326911(64)	1.4634(32)	0	40014e-10002e	11-2	6026.99527(21)	P48/R34	43/48	0.73			
40013e	7399.61505(22)	0.35351291(70)	0.7757(39)	0	40013e-10002e	11-2	6155.02092(22)	P26/R40	42/43	0.64			
					40013e-10001e	11-2	6043.96083(22)	P14/R42					
40012e	7570.71131(40)	0.3550143(17)	0.574(12)	0	40012e-10001e	11-2	6215.05709(40)	P32/R38	18/19	0.92			
10032e	8078.76170(28)	0.3485594(11)	1.3017(84)	0	10032e-10002e	11-2	6834.16757(28)	P31/R34	24/26	0.45			
02231e	8139.703406(12) ^b				02231e-02201e	11-2	6819.885406(12)	P39/R35	/43		2		
					02231e-02201f	11-2		Q4	/3				
02231f	8139.703366(12) ^b				02231f-02201f	11-2	6819.885366(12)	P39/R35	/43				
					02231f-02201e	11-2		Q4	/3				
10031e	8181.20276(32)	0.34886839(76)	0.9427(30)	0	10031e-10001e	11-2	6825.54854(32)	P52/R25	24/24	0.73			
P=12													
03331e	8763.307354 ^a				03331e-03301e	12-3	6783.031668 ^a	P33	/11		2		
03331f	8763.307362 ^a				03331f-03301f	12-3	6783.031656 ^a	P33	/11				

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a Данное значение параметра было получено из предсказаний с помощью эффективного гамильтониана.

^b $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^c Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^d N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^e RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3} см^{-1} .

^f 1 - Межполиадное резонансное ангармоническое взаимодействие с 50006e (перечение уровней энергии при $J=33$).

2 - e и f компоненты не разрешены.

^g Предыдущие работы: L: Работа [73]; X₁: Работа [77]; X₂: Работа [79].

Таблица 7. Спектроскопические константы для полос $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	Константы нижнего состояния						
00001e	0.	0.37861700	1.24220	[64]						
01101e	645.744	0.378961	1.22	[64]						
01101f	645.744	0.379600	1.23	[64]						
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^a	Наблюд. линии ^b	n/N^c	RMS^d	Предыд. работы ^e
$P=9$										
30013e	6071.57304(21)	0.3757853(10)	1.6641(93)	30013e-00001e	9-0	6071.57304(21)	P32/R33	43/43	0.62	P2,P3
30012e	6188.05195(17)	0.37459042(50)	0.9681(28)	30012e-00001e	9-0	6188.05195(17)	P42/R42	52/52	0.56	P2,D
30011e	6318.43282(17)	0.37592903(43)	0.7008(19)	30011e-00001e	9-0	6318.43282(17)	P31/R51	46/46	0.61	P2,D
00031e	6752.412227(86)	0.37000461(15)	1.23279(51)	00031e-00001e	9-0	6752.412227(86)	P63/R56	95/95	0.45	P1,P2,D,P3
$P=10$										
01131e	7363.26690(28)	0.3704379(12)	1.2195(82)	01131e-01101e	10-1	7363.26690(28)	P41/R35	44/52	0.99	P1,P2
01131f	7363.26726(19)	0.37102467(66)	1.2173(46)	01131f-01101f	10-1	7363.26726(19)	P41/R35	47/47	0.59	P1,P2

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры. H_v константы имеют значение 0 для верхних и нижних состояний.

^a $\Delta G_v = G_v^i - G_v^j$.

^b Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^d RMS невязки подгонки спектроскопических параметров даны в 10^{-3}cm^{-1} .

^e Предыдущие работы: P1: Работа [51]; P2: Работа [53]; D: Работа [49]; P3: Работа [55].

Таблица 8. Спектроскопические константы для полос $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния							
00001e	0.	0.35694456	1.1113	-0.18	[69]							
01101e	640.56384	0.35731753	1.1259	-0.18	[69]							
01101f	640.56384	0.35785460	1.1398	-0.18	[69]							
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^a	Наблюд. линии ^b	n/N^c	RMS^d	Замечания ^e	Предыд. работы ^f
$P=9$												
30013e	5975.17564(30)	0.3537989(12)	1.514(13)	4.53(37)	30013e-00001e	9-0	5975.17564(30)	P47/R48	47/47	0.66		P
30012e	6088.67228(24)	0.35372482(76)	0.8058(40)	0	30012e-00001e	9-0	6088.67228(24)	P46/R38	42/44	0.82		P
00031e	6698.86089(11)	0.34883973(18)	1.11138(50)	0	00031e-00001e	9-0	6698.86089(11)	P64/R63	102/103	0.64		P
$P=10$												
01131f	7304.92223(60)	0.3497812(15)	1.1285(73)	0	01131f-01101f	10-1	6664.35839(60)	P45/R31	16/40	0.74	1	
01131e	7304.92263(58)	0.3492843(21)	1.102(15)	0	01131e-01101e	10-1	6664.35879(58)	P37/R31	16/39	0.74		

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^d RMS невязки подгонок спектроскопических параметров даны в 10^{-3}cm^{-1} .

^e 1 - e и f компоненты смешиваются вплоть до $J = 7$ в P -ветви и до $J = 31$ в R -ветви. Неразрешенные линии были исключены из подгонки.

^f Предыдущие работы: P: Работа [53].

Таблица 9. Спектроскопические константы для полос $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$ в спектре углекислого газа, обогащенного ^{18}O , в области 5851-6990 cm^{-1} .

Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Константы нижнего состояния						
00001e	0.	0.36719462(82)	1.18053(16)	0	[65]						
01101e	662.066499(28)	0.367612037(80)	1.19784(34)	0	[65]						
01101f	662.066499(28)	0.368161373(80)	1.20396(34)	0	[65]						
Состояние ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	$P'-P''$	ΔG_v^a	Наблюд. линии ^b	n/N^c	RMS^d	Предыд. работы ^e
$P=9$											
30014e	5988.91375(20)	0.36534838(52)	1.7689(26)	0	30014e-00001e	9-0	5988.91375(20)	P44/R47	58/63	0.76	L
30013e	6122.70465(10)	0.36352850(37)	1.3565(30)	1.039(66)	30013e-00001e	9-0	6122.70465(10)	P57/R57	141/147	0.56	L, X ₁ , X ₂
30012e	6249.95103(91)	0.36432177(21)	0.82830(85)	0	30012e-00001e	9-0	6249.95103(91)	P53/R55	141/150	0.59	L, X ₂
30011e	6425.20573(29)	0.36566372(95)	0.6119(55)	0	30011e-00001e	9-0	6425.20573(29)	P45/R38	24/24	0.82	L, X ₂
00031e	6917.81966(15)	0.35852830(55)	1.1730(38)	0	00031e-00001e	9-0	6917.81966(15)	P41/R36	50/54	0.53	L
$P=10$											
31113e	6757.44051(27)	0.3640028(11)	1.1289(89)	0	31113e-01101e	10-1	6095.37401(27)	P33/R36	33/36	0.71	L
31113f	6757.44029(32)	0.3652101(13)	1.2113(89)	0	31113f-01101f	10-1	6095.37379(32)	P37/R38	28/34	0.75	L
31112e	6922.67610(46)	0.3643590(20)	1.069(15)	0	31112e-01101e	10-1	6260.60960(46)	P30/R36	20/22	0.94	
31112f	6922.67703(66)	0.3656552(39)	1.016(45)	0	31112f-01101f	10-1	6260.61053(66)	P29/R27	20/21	0.88	

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры. Входные данные были расширены за счет положений линий $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$, идентифицированных в CRDS спектре воды, обогащенной кислородом ^{17}O [1].

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Наблюдаемые ветви с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N это наблюдаемые линии для данной полосы и n это линии, которые были включены в подгонку.

^d RMS невязки подгонок спектроскопических параметров даны в 10^{-3}cm^{-1} .

^e Предыдущие работы: L: Работа [72]; X₁: Работа [77]; X₂: Работа [79].

Таблица 10. Спектроскопические константы (в см^{-1}) для основной изотопической модификации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, полученные из анализа CW-CRDS спектра образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов, в области 7909-8370 см^{-1} .

Константы нижнего состояния [64]												
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.39021889	1.33338	0.0077								
01101e	667.37996	0.39063900	1.35295	0.0099								
01101f	667.37996	0.39125465	1.36088	0.0149								
10002e	1285.40834	0.39048223	1.57098	0.2173								
02201e	1335.13161	0.39166676	1.37452	-0.3605								
02201f	1335.13161	0.39166676	1.38022	0.0148								
10001e	1388.18432	0.39018888	1.14919	0.1848								
11102e	1932.47013	0.39074498	1.49447	0.1005								
11102f	1932.47013	0.39169032	1.56357	0.1163								
03301e	2003.24615	0.39237834	1.40009	-0.1562								
03301f	2003.24615	0.39237834	1.40009	-0.1179								
11101e	2076.85588	0.39040962	1.25853	0.0906								
11101f	2076.85588	0.39133390	1.21099	0.0451								
20003e	2548.36707	0.39110912	1.81217	0.5043								
12201e	2760.72473	0.39154768	1.41703	-0.5991								
12201f	2760.72473	0.39154768	1.28224	0.1013								
12202e	2585.02213	0.39194333	1.39954	-0.6789								
12202f	2585.02213	0.39194333	1.53364	0.1302								
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	<i>Подогнанные</i> <i>полосы</i>	$P'-P''$	ΔG_v^a	<i>Наблюд.</i> <i>линии</i> ^b	n/N^c	RMS^d	<i>Замеч</i> <i>ание</i> ^e	<i>Предыд.</i> <i>работы</i> ^f
$P=11$												
32211e	7897.5498(40)	0.388906(32)	9.98(60)	0	32211e-00001e	11-0	7897.5498(40)	P30/R54	7/30	0.82	1	S,G
21122e	7901.47211(20)	0.3842217(42)	-3.76(17)	0	21122e-00001e	11-0	7901.47211(20)	P38/R66	14/46	0.29	2	S,G,M1
40011e	7920.83200(17)	0.38854891(57)	0.5278(40)	1.441(71)	40011e-00001e	11-0	7920.83200(17)	P12/R62	37/37	0.52		S,M1
21121f	8056.02508(13)	0.38551429(20)	1.04040(59)	0	21121f-00001e	11-0	8056.02508(13)	Q62	28/28	0.35		M1
21121e	8056.02515(17)	0.38440066(29)	1.07771(77)	0	21121e-00001e	11-0	8056.02515(17)	P30/R64	44/44	0.66		M1
10032e	8192.550537(83)	0.38156021(14)	1.57801(51)	0.1658(50)	10032e-00001e	11-0	8192.550537(83)	P84/R84	82/82	0.33		T, M1, M2
02231e	8232.88258(31)	0.38258361(33)	1.35715(71)	0	02231e-00001e	11-0	8232.88258(31)	P62/R68	35/40	0.54		
10031e	8293.951084(92)	0.38080641(15)	1.13490(54)	0.2174(52)	10031e-00001e	11-0	8293.951084(92)	P88/R82	82/82	0.38		T, M1, M2

P= 12											
30022e	8607.13348(23)	0.38324120(75)	0.7100(41)	0	30022e-01101e	12-1	7939.75352(23)	P29/R37	18/20	0.70	
					30022e-01101f	12-1		Q44	17/19		
41111e	8628.66214(15)	0.38825464(66)	0.8794(65)	5.08(16)	41111e-01101e	12-1	7961.28218(15)	P53/R51	45/46	0.48	M1
					41111e-01101f	12-1		Q8	3/4		
41111f	8628.66193(11)	0.38978337(22)	0.78054(79)	0	41111f-01101f	12-1	7961.28197(11)	P54/R54	48/49	0.40	M1
					41111f-01101e	12-1		Q1	1/1		
22221e	8727.30713(27)	0.38565787(86)	1.3459(46)	0	22221e-01101e	12-1	8059.92717(27)	P17/R43	19/19	0.71	
					22221e-01101f	12-1		Q44	10/11		
22221f	8727.30799(33)	0.38565699(98)	1.0851(52)	0	22221f-01101f	12-1	8059.92803(33)	P18/R44	19/20	0.89	
					22221f-01101e	12-1		Q41	11/14		
30021e	8756.78788(32)	0.38493420(85)	0.7286(44)	0	30021e-01101e	12-1	8089.40792(32)	P18/R45	11/12	0.75	
					30021e-01101f	12-1		Q36	14/14		
11132e	8803.261760(71)	0.38185741(15)	1.48923(70)	0.2509(86)	11132e-01101e	12-1	8135.881800(71)	P77/R75	71/73	0.31	M1
					11132e-01101f	12-1		Q44	15/15		
11132f	8803.26177(10)	0.38274933(21)	1.56751(93)	0.122(11)	11132f-01101f	12-1	8135.88181(10)	P76/R78	69/70	0.48	M1
					11132f-01101e	12-1		Q45	18/18		
11131e	8944.132336(95)	0.38126059(22)	1.2167(11)	0.124(15)	11131e-01101e	12-1	8276.752380(95)	P73/R73	65/67	0.40	M1
					11131e-01101f	12-1		Q36	13/14		
11131f	8944.13230(11)	0.38203616(23)	1.1942(10)	0.143(12)	11131f-01101f	12-1	8276.75234(11)	P80/R78	64/65	0.51	M1
					11131f-01101e	12-1		Q43	15/16		
P=13											
42211e	9329.94363(45)	0.3902946(21)	1.789(20)	0	42211e-02201e	13-2	7994.81202(45)	P32/R32	20/23	0.81	
42211f	9329.94405(41)	0.3902840(21)	-1.342(16)	0	42211f-02201f	13-2	7994.81244(41)	P31/R35	19/25	0.98	
					42211f-02201e	13-2		Q2	1/1		
50011e	9349.82938(23)	0.38948566(87)	0.3088(58)	0	50011e-10001e	13-2	7961.64506(23)	P36/R40	36/36	0.74	
					50011e-10002e	13-2	8064.42104(23)	P18/R8	3/3		
20033e	9388.98181(10)	0.38238095(31)	1.8299(21)	0.920(37)	20033e-10001e	13-2	8000.79749(10)	P48/R50	43/43	0.50	M1
					20033e-10002e	13-2	8103.57347(10)	P62/R66	55/58		
12232e	9419.18329(14)	0.38307871(48)	1.3503(37)	1.078(74)	12232e-02201e	13-2	8084.05168(14)	P60/R58	47/48	0.47	M1
					12232e-02201f	13-2		Q31	11/11		
12232f	9419.18328(17)	0.38307950(57)	1.5262(41)	2.250(76)	12232f-02201f	13-2	8084.05167(17)	P63/R57	48/51	0.63	M1
					12232f-02201e	13-2		Q38	11/11		
20032e	9516.956346(92)	0.38049801(27)	1.4130(17)	0.823(29)	20032e-10001e	13-2	8128.772030(92)	P58/R58	47/48	0.44	M1
					20032e-10002e	13-2	8231.548010(92)	P66/R64	56/57		
12231e	9589.91793(15)	0.38246407(31)	1.3149(10)	0	12231e-02201e	13-2	8254.78632(15)	P60/R38	40/40	0.61	
					12231e-02201f	13-2		Q31	11/11		
12231f	9589.918527(81)	0.38246099(14)	1.22757(39)	0	12231f-02201f	13-2	8254.786920(81)	P63/R63	50/51	0.37	

					12231f-02201e	13-2		Q28	10/10				
20031e	9631.34104(11)	0.38123848(18)	0.91748(48)	0	20031e-10001e	13-2	8243.15672(11)	P66/R62	53/56	0.51		M1	
					20031e-10002e	13-2	8345.93270(11)	P44/R26	21/21				
P= 14													
21133f	9987.36270(18)	0.38361399(40)	1.7534(16)	0	21133f-11102f	14-3	8054.89257(18)	P54/R50	40/41	0.59			
					21133f-11102e	14-3		Q1	1/1				
21133e	9987.36292(19)	0.38239638(47)	1.5504(21)	0	21133e-11102e	14-3	8054.89279(19)	P53/R39	39/44	0.65			
					21133e-11102f	14-3		Q2	1/1				
13332e	10038.10784(23)	0.3838138(15)	1.548(21)	11.50(75)	13332e-03301e	14-3	8034.86169(23)	P45/R31	26/26	0.51			
					13332e-03301f	14-3		Q8	3/3				
13332f	10038.10896(24)	0.3838005(11)	1.2894(83)	0	13332f-03301f	14-3	8034.86281(24)	P34/R38	24/26	0.73			
					13332f-03301e	14-3		Q15	6/6				
21132e	10145.49799(44)	0.3807981(33)	-1.343(59)	-51.0(27)	21132e-11101e	14-3	8068.64211(44)	P35/R35	18/24	1.01			
					21132e-11102e	14-3	8213.02786(44)	P39/R35	22/25				
21132f	10145.50113(30)	0.3821842(13)	1.367(14)	11.06(43)	21132f-11101f	14-3	8068.64525(30)	P42/R36	22/25	0.90			
					21132f-11102f	14-3	8213.03100(30)	P50/R44	36/40				
13331e	10233.53724(18)	0.38328224(45)	1.2598(20)	0	13331e-03301e	14-3	8230.29109(18)	P51/R41	22/23	0.45			
					13331e-03301f	14-3		Q10	3				
13331f	10233.53714(25)	0.38328325(84)	1.2660(40)	0	13331f-03301f	14-3	8230.29099(25)	P48/R30	22/22	0.75			
					13331f-03301e	14-3		Q11	5/5				
21131e	10297.07345(23)	0.38137698(56)	1.0420(25)	0	21131e-11101e	14-3	8220.21757(23)	P53/R41	32/32	0.75			
					21131e-11101f	14-3		Q2	1/1				
21131f	10297.07240(22)	0.38240253(83)	1.0322(57)	0	21131f-11101f	14-3	8220.21652(22)	P40/R36	22/22	0.52			
					21131f-11101e	14-3		Q3	2/2				
10042e	10444.89201(30)	0.3785987(13)	1.599(10)	0	10042e-00011e	14-3	8095.74910(30)	P35/R35	22/24	0.66			
10041e	10546.61388(28)	0.37767751(70)	1.1286(31)	0	10041e-00011e	14-3	8197.47097(28)	P47/R47	28/31	0.71			
P= 15													
22233e	10592.2996(12)	0.3837874(63)	0.687(70)	0	22233e-12202e	15-4	8007.2775(12)	P30/R24	12/12	1.01			
22233f	10592.29781(99)	0.3838011(58)	1.277(66)	0	22233f-12202f	15-4	8007.27568(99)	P27/R27	12/13	0.92			
30034e	10567.60029(50)	0.3832053(26)	2.089(27)	0	30034e-20003e	15-4	8019.23322(50)	P30/R30	22/25	0.90			
30033e	10724.031805 ^g				30033e-20003e	15-4	8175.664740	P24/R24	/7		3		
22232e	10776.08828 ^g				22232e-12202e	15-4	8191.06615	P18/R16	/3		3		
22232f	10776.08706 ^g				22232f-12202f	15-4	8191.06493	P33/R9	/7		3		
22231e	10955.721027 ^g				22231e-12201e	15-4	8194.996300	P12/R12	/2		3		
22231f	10955.721092 ^g				22231f-12201f	15-4	8194.996360	P21	/3		3		

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

$${}^a \Delta G_v = G'_v - G''_v.$$

^b Наблюдаемая ветвь с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N наблюдаемые линии для данной полосы и n линии, которые были включены в подгонку.

^d Среднеквадратическое значение невязок дано в 10^{-3} см^{-1} .

^e 1 – Резонансное взаимодействие Кориолиса $32211e \leftrightarrow 21122e$. Пересечение уровней энергии при $J=29$. Линии P16-P30 и R10-R14 были взяты из работы [].
2 – Резонансное взаимодействие Кориолиса $32211e \leftrightarrow 21122e$. Пересечение уровней энергии при $J=29$. Линии P6-P38 и R0-R10 были взяты из работы [].
3 – Очень слабые линии. Эти линии не были подогнаны.

^f Предыдущие работы: S: Сонг и др. [58]; G: Гивер и др. [127]; T: Теффо и др. [128]; M1: Мандин [75]; M2: Миллер и др. [126].

^g Значения параметров были получены из предсказаний с помощью эффективного гамильтониана.

Таблица 11. Спектроскопические константы (в см^{-1}) для изотопической модификации ${}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, полученные из анализа CW-CRDS спектра образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов, в области $7909\text{-}8370 \text{ см}^{-1}$.

Константы нижнего состояния [64]												
Состояние ($V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \varepsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.39023754	1.33346	0.0151								
01101e	648.47803	0.39061133	1.35489	0.0497								
01101f	648.47803	0.39124542	1.36377	0.0305								
10002e	1265.82778	0.39091592	1.58290	0.2406								
02201e	1297.26326	0.39161360	1.32714	-0.0634								
02201f	1297.26326	0.39161360	1.38798	-0.0256								
10001e	1370.06211	0.38971769	1.20251	0.2207								
Состояние ($V_1 V_2 \ell_2 V_3 r \varepsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	Подогнанные полосы	P'-P''	ΔG_v^a	Наблюд. линии ^b	n/N ^c	RMS ^d	Замеч ание ^e	Предыд, работы ^f
P= 11												
10032e	7981.17979(10)	0.38228029(25)	1.5713(14)	0.324(20)	10032e-00001e	11-0	7981.17979(10)	P56/R70	62/62	0.38		M1,D,C,M 2
10031e	8089.02088(10)	0.38073989(25)	1.2003(12)	0.255(16)	10031e-00001e	11-0	8089.02088(10)	P74/R72	61/61	0.39		M1,D,M2
P= 12												
11132f	8578.38634(11)	0.38339492(21)	1.55052(72)	0	11132f-01101f	12-1	7929.90831(11)	P46/R58	42/43	0.43	1	M1,D,C
					11132f-01101e	12-1		Q7	4/4			
11132e	8578.38711(13)	0.38242905(27)	1.42645(96)	0	11132e-01101e	12-1	7929.90908(13)	P49/R57	43/46	0.54	2	M1,D,C
					11132e-01101f	12-1		Q6	3/3			
11131e	8719.39286(10)	0.38127237(19)	1.23128(63)	0	11131e-01101e	12-1	8070.91483(10)	P57/R59	48/50	0.42		M1,D

					11131e-01101f	12-1		Q16	5/5			
11131f	8719.39301(16)	0.38199319(31)	1.2155(10)	0	11131f-01101f	12-1	8070.91498(16)	P60/R54	47/49	0.60		M1,D
					11131f-01101e	12-1		Q21	4/4			
<i>P= 13</i>												
20033e	9158.87213 ^g				20033e-10002e	13-2	7893.04435	R38	/4		3	C
20032e	9302.13477(23)	0.38114850(70)	1.5046(37)	0	20032e-10001e	13-2	7932.07266(23)	P20/R32	10/13	0.78		C
					20032e-10002e	13-2	8036.30699(23)	P42/R46	31/33			
12231e	9346.55915(29)	0.38247134(88)	1.2666(55)	0	12231e-02201e	13-2	8049.29589(29)	P42/R34	24/28	0.57		
12231f	9346.55991(39)	0.3824667(16)	1.235(11)	0	12231f-02201f	13-2	8049.29665(39)	P37/R37	24/27	0.90		
20031e	9404.12684(28)	0.38066258(94)	0.9434(57)	0	20031e-10001e	13-2	8034.06473(28)	P42/R38	30/32	0.70		

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Наблюдаемая ветвь с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N наблюдаемые линии для данной полосы и n линии, которые были включены в подгонку.

^d Среднеквадратическое значение невязок дано в 10^{-3} см^{-1} .

^e 1 – Линии P22-P46 были взяты из работы [58].

2 – Линии P21-P49 были взяты из работы [58].

3 – Несколько слабых линий. Эти линии не были подогнаны.

^f Предыдущие работы: M1: Мандин [75]; D: Динг и др. [49]; C: Кампарг и др. [116]; M2: Миллер и др. [66].

^g Значения параметров были получены из предсказаний с помощью эффективного гамильтониана.

Таблица 12. Спектроскопические константы (в см^{-1}) для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, полученные из анализа CW-CRDS спектра образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов, в области 7909-8370 см^{-1} .

Константы нижнего состояния [64]												
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.36818450	1.18701	-0.0015								
01101e	662.37335	0.36860192	1.20678	0.0186								
01101f	662.37335	0.36915324	1.20692	-0.0285								
10002e	1259.42520	0.36812143	1.36612	0.1819								
02201e	1325.141	0.36956416	1.24872	-0.3814								
02201f	1325.141	0.36956416	1.23158	0.0603								
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	<i>Подогнанные</i> <i>полосы</i>	$P'-P''$	ΔG_v^a	<i>Наблюд.</i> <i>линии</i> ^b	n/N^c	RMS^d	<i>Замечание</i> ^e	<i>Предыд.</i> <i>работы</i> ^f
<i>P= 11</i>												
10032e	8120.10204(10)	0.35970273(15)	1.38282(36)	0	10032e-00001e	11-0	8120.10204(10)	P66/R67	102/107	0.56		M1, W
10031e	8220.357814(81)	0.35968112(13)	0.99025(37)	0	10031e-00001e	11-0	8220.357814(81)	P65/R62	93/94	0.44		M1, W
<i>P= 12</i>												
11132f	8725.73997(21)	0.36088418(48)	1.3839(21)	0	11132f-01101f	12-1	8063.36662(21)	P48/R49	67/75	0.74		
11132e	8725.74038(17)	0.36012149(41)	1.3217(19)	0	11132e-01101e	12-1	8063.36703(17)	P50/R41	63/73	0.59	1	
					11132e-01101f	12-1		Q1	1/1			
11131f	8866.49740(17)	0.36075307(42)	1.0594(19)	0	11131f-01101f	12-1	8204.12405(17)	P50/R42	51/55	0.52		
11131e	8866.49784(21)	0.36000157(46)	1.0860(20)	0	11131e-01101e	12-1	8204.12449(21)	P52/R41	51/56	0.58		
<i>P= 13</i>												
20033e	9297.59842(35)	0.3603105(20)	1.581(21)	0	20033e-10002e	13-2	8038.17322(35)	P33/R28	24/27	0.76		
12232e	9336.82338(67)	0.3612616(42)	1.235(51)	0	12232e-02201e	13-2	8011.68238(67)	P27/R26	15/16	0.71		
12232f	9336.82298(65)	0.3612649(47)	1.268(61)	0	12232f-02201f	13-2	8011.68198(65)	P27/R22	14/16	0.70		
20032e	9412.75566(42)	0.3590541(20)	1.109(18)	0	20032e-10002e	13-2	8153.33046(42)	P17/R31	9/13	0.47		
12231e	9508.0528(14)	0.3610844(97)	1.02(13)	0	12231e-02201e	13-2	8182.9118(14)	P21/R24	8/8	0.74		
12231f	9508.0518(10)	0.3610922(68)	1.075(97)	0	12231f-02201f	13-2	8182.9108(10)	P21/R23	8/8	0.51		

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G_v - G_v''$.

^b Наблюдаемая ветвь с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N наблюдаемые линии для данной полосы и n линии, которые были включены в подгонку.

^d Среднеквадратическое значение невязок дано в 10^{-3}см^{-1} .

^e 1 - Линии P3-P10 и R1-R3 не разрешены. Они были исключены из подгонки.

^f Предыдущие работы: M1: Мандин [75]; W: Ванг и др. [74].

Таблица 13. Спектроскопические константы (в см^{-1}) для изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, полученные из анализа CW-CRDS спектра образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов, в области 7909-8370 см^{-1} .

Константы нижнего состояния [64]												
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$								
00001e	0	0.37861462	1.26428	0								
01101e	664.72914	0.37902973	1.26216	0								
01101f	664.72914	0.37961283	1.27387	0								
<i>Состояние</i> ($V_1V_2\ell_2V_3r\epsilon$)	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$	<i>Подогнанные</i> <i>полосы</i>	<i>P'-P''</i>	ΔG_v^a	<i>Наблюд.</i> <i>линии</i> ^b	n/N^c	RMS^d	<i>Замеча</i> <i>ние</i> ^e	<i>Предыд.</i> <i>работы</i> ^f
P= 11												
10032e	8154.463162(94)	0.37004834(18)	1.48506(64)	0	10032e-00001e	11-0	8154.463162(94)	P58/R58	86/88	0.48		M1, G, L
10031e	8254.39109(11)	0.36967999(23)	1.05767(75)	0	10031e-00001e	11-0	8254.39109(11)	P58/R57	71/73	0.52		M1, G, L
P= 12												
11131e	8902.55511(35)	0.3700605(11)	1.1327(70)	0	11131e-01101e	12-1	8237.82597(35)	P40/R34	31/35	0.66	1	
11131f	8902.55557(36)	0.3708231(15)	1.080(12)	0	11131f-01101f	12-1	8237.82643(36)	P33/R35	21/29	0.71		
11132f	8762.35917(29)	0.37122737(92)	1.4577(59)	0	11132f-01101f	12-1	8097.63003(29)	P37/R39	30/35	0.66		G
11132e	8762.35997(27)	0.37040121(74)	1.3665(40)	0	11132e-01101e	12-1	8097.63083(27)	P35/R43	38/44	0.69		G

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G'_v - G''_v$.

^b Наблюдаемая ветвь с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c N наблюдаемые линии для данной полосы и n линии, которые были включены в подгонку.

^d Среднеквадратическое значение невязок дано в 10^{-3}см^{-1} .

^e 1 Линии R1-R4 не разрешены. Они были исключены из подгонки..

^f Предыдущие работы: M1: Мандин [75]; G: Голубовский и др. [123], L: Люлин и др. [72].

Таблица 14. Спектроскопические константы (в см^{-1}) для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, полученные из анализа CW-CRDS спектра образца углекислого газа с естественным содержанием изотопов, в области $7909\text{--}8370 \text{ см}^{-1}$.

Изотопы	Константы нижнего состояния [64]					<i>Подогнанные полосы</i>	<i>P'-P''</i>	ΔG_v^a	<i>Наблюд. линии</i> ^b	<i>n/N</i> ^c	<i>RMS</i> ^d	<i>Предыд. работы</i> ^e
	<i>Состояние (V₁V₂ℓ₂V₃r ε)</i>	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$							
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	00001e	0	0.36818116	1.18498	0							
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	00001e	0	0.37861700	1.24220	0							
	<i>Состояние (V₁V₂ℓ₂V₃r ε)</i>	G_v	B_v	$D_v \times 10^7$	$H_v \times 10^{12}$							
	<i>P=11</i>											
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$	10032e	7911.56993(41)	0.3604313(17)	1.384(15)	0	10032e-00001e	11-0	7911.56993(41)	R33	24/27	0.80	C
	10031e	8009.25268(14)	0.35952574(52)	1.0118(36)	0	10031e-00001e	11-0	8009.25268(14)	P42/R35	63/65	0.58	D
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$	10031e	8046.2918(11)	0.3695420(55)	1.003(49)	0	10031e-00001e	11-0	8046.2918(11)	P20/R30	9/13	0.89	

Примечания

Число в скобках соответствует стандартному отклонению в единицах последней значащей цифры.

^a $\Delta G_v = G_v' - G_v''$.

^b Наблюдаемая ветвь с соответствующим максимальным значением квантового числа.

^c *N* наблюдаемые линии для данной полосы и *n* линии, которые были включены в подгонку.

^d Среднеквадратическое значение невязок дано в 10^{-3} см^{-1} .

^e Предыдущие работы: C: Кампарг и др. [116]; D: Динг и др. [76].

Таблица 15. Наблюдаемые данные, использованные в подгонке интенсивностей изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$.

Ссылка	Полоса	Σ см/мол.	N	$J_{\text{мин}} - J_{\text{макс}}$	$\nu_{\text{мин}} - \nu_{\text{макс}}$ (см $^{-1}$)	$S_{\text{мин}} - S_{\text{макс}}$ см/молекула	MR (%)	RMS (%)	$res_{\text{макс}}$ (%)
Настоящая работа	10021 00001	4.05e-23	123	0 67	5886.6 5984.2	1.03e-27 7.85e-25	-0.3	4.1	21.1
Настоящая работа	10022 00001	2.67e-23	73	0 70	5851.8 5881.1	1.31e-27 8.62e-25	-0.1	3.6	18.4
Настоящая работа	11121 01101	2.71e-24	165	2 56	5900.8 5980.1	2.19e-28 3.37e-26	-0.7	8.2	39.3
Настоящая работа	20022 10002	8.12e-26	51	0 52	5872.6 5933.0	1.35e-28 2.95e-27	3.6	13.9	54.7
Настоящая работа	20021 10001	4.85E-26	43	2 48	5902.4 5960.8	1.47E-28 1.95E-27	0.6	16.1	51.9
Настоящая работа	12221 02201	5.17E-27	12	2 39	5911.5 5967.5	1.97E-28 7.89E-28	7.6	43.4	69.4
Тот и др.[73]	00031 00001	1.02E-21	58	0 44	6873.4 6937.0	2.67E-24 2.83E-23	-1.0	2.7	7.0
Настоящая работа	00031 00001	6.94E-22	159	0 85	6797.9 6937.4	2.24E-28 1.29E-23	-0.1	4.3	20.4
Тот и др.[73]	30013 00001	4.32E-22	57	2 45	6090.5 6153.2	1.33E-24 1.08E-23	0.8	2.7	7.8
Настоящая работа	30013 00001	2.65E-22	148	0 83	6042.8 6162.5	1.69E-28 5.06E-24	-1.2	6.6	53.3
Тот и др.[73]	30012 00001	1.94E-22	48	1 41	6223.6 6279.9	1.12E-24 5.89E-24	0.6	4.2	9.2
Настоящая работа	30012 00001	1.38E-22	143	0 83	6183.5 6297.0	1.05E-28 2.62E-24	0.2	4.3	23.5
Настоящая работа	01131 01101	5.58E-23	253	1 78	6775.9 6900.5	7.45E-29 5.72E-25	1.5	9.2	51.2
Настоящая работа	30014 00001	4.49E-23	130	0 71	5939.3 6034.8	1.07E-27 8.26E-25	-0.4	3.8	27.5
Настоящая работа	31113 01101	1.79E-23	259	1 74	6039.8 6134.7	7.97E-29 1.77E-25	0.6	9.7	67.7
Настоящая работа	30011 00001	1.12E-23	128	0 71	6370.8 6472.5	1.09E-28 2.18E-25	-0.4	5.3	23.8
Настоящая работа	31112 01101	1.10E-23	253	1 76	6205.2 6307.0	2.15E-29 1.21E-25	-1.1	12.1	78.9
Настоящая работа	31114 01101	3.83E-24	214	1 63	5884.0 5974.6	7.67E-29 4.15E-26	-0.7	9.4	52.9
Настоящая работа	02231 02201	1.93E-24	171	2 61	6771.9 6863.7	1.17E-28 2.34E-26	0.9	6.9	26.4
Настоящая работа	31111 01101	1.51E-24	231	1 67	6408.9 6501.5	3.14E-29 1.67E-26	2.5	12.3	76.3
Настоящая работа	40014 10002	1.48E-24	96	0 63	6027.5 6111.5	2.20E-28 3.45E-26	0.5	11.1	70.1
Настоящая работа	11121 00001	1.28E-24	174	0 70	6573.8 6643.8	2.07E-29 2.21E-26	1.6	8.6	63.0
Настоящая работа	11122 00001	1.21E-24	166	1 63	6426.1 6500.6	2.22E-26 1.21E-24	0.7	9.0	44.5
Настоящая работа	10032 10002	1.14E-24	88	1 66	6776.1 6876.3	3.73E-29 2.43E-26	2.7	10.3	49.6
Настоящая работа	10031 10001	7.67E-25	101	0 64	6771.9 6869.5	7.56E-29 1.61E-26	-4.6	9.8	47.2
Настоящая работа	40013 10002	6.25E-25	79	0 58	6152.2 6235.8	1.53E-28 1.73E-26	-0.1	9.5	44.3
Настоящая работа	32213 02201	6.17E-25	201	2 60	6031.0 6109.5	5.65E-29 6.62E-27	-2.0	10.4	37.4
Настоящая работа	40013 10001	5.31E-25	82	0 58	6042.9 6127.7	1.65E-28 1.27E-26	-0.3	11.5	69.5
Настоящая работа	32212 02201	3.91E-25	154	2 56	6223.8 6302.0	3.39E-29 5.09E-27	3.1	13.5	51.2
Настоящая работа	40012 10001	3.52E-25	89	0 58	6209.8 6293.9	1.16E-28 8.19E-27	1.2	11.1	40.8
Настоящая работа	40015 10002	2.19E-25	67	0 54	5885.2 5957.4	2.05E-28 6.01E-27	-0.9	9.2	31.2
Настоящая работа	50003 01101	2.13E-25	58	7 50	5895.5 5967.6	1.80E-28 1.09E-26	-3.0	13.4	44.9
Настоящая работа	12221 01101	8.50E-26	201	1 55	6569.1 6635.8	1.08E-29 1.09E-27	0.8	17.8	64.9
Настоящая работа	32214 02201	8.38E-26	73	2 44	5869.1 5913.7	2.18E-28 2.19E-27	-2.2	13.4	40.9
Настоящая работа	03331 03301	7.17E-26	134	4 53	6748.7 6827.0	2.55E-29 1.10E-27	1.3	15.9	51.2
Настоящая работа	12222 01101	7.07E-26	176	1 55	6396.8 6463.1	1.38E-29 9.31E-28	2.7	22.3	77.1
Настоящая работа	41114 11102	7.02E-26	84	2 51	6024.1 6083.2	5.53E-29 1.34E-27	-0.5	19.9	67.7
Настоящая работа	11132 11102	6.41E-26	90	4 52	6763.3 6839.6	2.12E-29 1.35E-27	4.3	23.4	76.3
Настоящая работа	32211 02201	5.69E-26	135	2 49	6450.9 6516.2	5.35E-29 9.85E-28	1.7	20.5	65.8
Настоящая работа	40011 10001	4.34E-26	63	0 47	6428.0 6496.3	7.82E-29 1.23E-27	5.4	16.4	62.2
Настоящая работа	40014 10001	4.01E-26	46	5 48	5936.4 5999.0	1.69E-28 1.48E-27	0.1	19.9	44.3
Настоящая работа	20021 01101	3.63E-26	83	1 55	6613.5 6664.8	1.77E-29 1.14E-27	-6.3	22.2	74.7
Настоящая работа	20023 01101	3.48E-26	85	2 55	6364.3 6417.4	3.10E-29 9.33E-28	0.9	22.9	76.9
Настоящая работа	22212 00001	3.13E-26	47	14 73	6161.3 6255.7	3.73E-29 1.54E-27	-3.2	18.8	44.4
Настоящая работа	41113 11102	2.55E-26	52	6 37	6202.1 6244.8	1.95E-28 7.59E-28	-6.2	18.8	51.0
Настоящая работа	11131 11101	2.38E-26	64	2 46	6765.1 6831.4	6.70E-29 8.11E-28	-7.3	26.4	79.6
Настоящая работа	10032 10001	2.34E-26	68	0 52	6692.4 6769.2	1.77E-29 7.00E-28	12.0	20.5	59.9
Настоящая работа	41101 00001	2.02E-26	42	9 49	6276.4 6344.0	7.31E-29 9.60E-28	-1.6	20.6	50.6
Настоящая работа	42202 01101	1.78E-26	41	9 40	6082.6 6140.2	1.38E-28 7.98E-28	-9.0	20.1	77.6
Настоящая работа	22213 00001	1.59E-26	32	20 50	5994.6 6063.0	2.28E-28 9.77E-28	-7.0	29.2	75.6
Настоящая работа	41112 11101	1.37E-26	56	6 43	6238.3 6287.7	6.00E-29 5.33E-28	-7.1	30.9	78.4
Настоящая работа	00041 00011	1.23E-26	27	6 42	6802.5 6861.0	1.24E-28 9.06E-28	-2.7	21.1	41.9
Настоящая работа	41113 11101	1.23E-26	36	4 35	6044.8 6095.1	1.52E-28 6.33E-28	-1.0	21.5	65.2
Настоящая работа	22211 00001	8.14E-27	39	19 65	6365.1 6448.2	5.08E-29 4.33E-28	2.0	17.2	44.1
Настоящая работа	41103 00001	6.82E-27	15	14 42	5899.2 5918.4	2.42E-28 7.39E-28	9.0	26.2	39.2
Настоящая работа	40012 10002	4.59E-27	37	1 44	6336.1 6394.4	2.26E-29 2.78E-28	5.5	24.8	60.7
Настоящая работа	41115 11102	3.48E-27	11	10 31	5883.7 5896.5	2.07E-28 4.48E-28	0.5	27.0	51.8
Настоящая работа	21122 02201	3.34E-27	18	9 27	6463.6 6501.0	3.71E-29 4.03E-28	2.6	26.5	64.2
Настоящая работа	13321 02201	2.37E-27	55	2 40	6591.1 6616.7	2.40E-29 8.91E-29	6.4	21.2	55.5
Настоящая работа	40011 10002	2.12E-27	37	1 40	6540.1 6597.5	1.71E-29 1.07E-28	-10.3	24.4	63.9
Настоящая работа	21121 10001	1.48E-27	35	8 51	6588.4 6627.5	1.15E-29 7.82E-29	-1.7	40.5	73.2
Настоящая работа	21123 10002	1.42E-27	16	5 25	6398.4 6415.7	3.07E-29 1.25E-28	-1.7	17.7	43.6
Настоящая работа	04431 04401	1.15E-27	33	11 33	6744.8 6789.4	2.03E-29 6.32E-29	8.2	27.1	57.2
Настоящая работа	21122 10002	7.32E-28	19	3 19	6542.7 6563.9	1.04E-29 8.15E-29	-1.4	26.9	63.4
Настоящая работа	12232 12202	7.04E-28	21	8 32	6755.5 6780.2	2.48E-29 4.31E-29	-13.0	22.4	42.8
Настоящая работа	50004 00001	1.55E-25	77	0 61	6392.0 6480.9	1.79E-29 4.41E-27	-1.3	11.2	46.8
Настоящая работа	50005 00001	5.02E-26	56	0 54	6271.5 6344.3	5.74E-29 1.96E-27	-0.8	13.0	55.2
Настоящая работа	50003 00001	3.56E-26	68	1 51	6558.1 6633.1	2.49E-29 1.18E-27	-2.6	19.1	70.0

Сонг и др.[58]	20022 00001	6.96E-27	55	0 43	7128.2 7190.9	1.84E-29 2.15E-28	0.3	5.4	15.8
Сонг и др [58]	20021 00001	7.33E-28	21	3 35	7272.0 7321.6	1.84E-29 4.91E-29	1.1	10.1	19.8

Примечания

Для каждой подогнанной полосы: Σ (сумма измеренных интенсивностей), число подогнанных линий N , максимальное и минимальное значения квантовых чисел полного углового момента: J_{\min} - J_{\max} , волновых чисел ν_{\min} - ν_{\max} , интенсивностей S_{\min} - S_{\max} , значения среднего остатка MR (см. выражение 3), среднеквадратическое отклонение RMS (смотри выражение 2), и самые большие невязки даны.

Таблица 16. Наблюдаемые данные, использованные в подгонке интенсивностей изотопической модификации $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$.

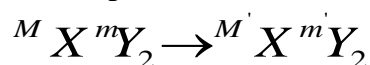
Полоса	Σ^a см/молекула	N^b	$J_{\min} J_{\max}^c$	$\nu_{\min} \nu_{\max}^d$ (см^{-1})	$S_{\min} S_{\max}^e$ 10^{-28} см/молекула	$MR(\%)$	$RMS(\%)$	$MaxR(\%)^f$
627 $\Delta P = 8$								
10022 00001	3.56e-25	68	1-53	5857.7-5908.9	2.79-100	-0.3	12.7	29.1
10021 00001	3.76e-25	67	0-48	5936.6-6008.7	4.72-120	-0.6	9.3	24.9
627 $\Delta P = 9$								
31114 01101	5.36e-26	62	4-46	5937.9-6003.4	1.12-14.4	-1.5	14.1	26.8
30014 00001	1.14e-24	98	0-61	5980.8-6069.6	1.94-230	-1.2	8.2	27.6
31113 01101	4.60e-25	129	3-56	6092.4-6176.8	1.13-74.9	-2.2	9.9	23.5
40014 10002	7.00e-27	12	3-37	6093.1-6146.2	2.36-9.38	-5.1	10.2	18.0
40013 10001	8.08e-27	23	3-40	6113.7-6172.8	1.09-5.47	-5.9	14.9	28.9
30013 00001	8.52e-24	102	0-68	6118.7-6209.7	3.14-1840	-2.1	6.6	22.6
40013 10002	1.26e-26	29	1-42	6214.4-6273.2	0.966-7.37	-8.3	16.0	29.1
30012 00001	6.53e-24	122	0-74	6235.9-6336.8	0.312-1280	-1.1	7.2	27.1
31112 01101	4.21e-25	172	1-60	6254.8-6342.1	0.446-54.5	-2.8	10.3	29.0
40012 10001	9.56e-27	37	2-46	6265.7-6329.2	0.468-4.52	1.5	14.2	29.7
30011 00001	5.78e-25	103	0-65	6409.5-6505.7	0.244-132	0.1	8.5	25.1
31111 01101	4.73e-26	97	4-50	6454.5-6527.0	0.367-9.55	-1.8	12.3	27.3
11122 00001	3.34e-26	93	0-51	6464.3-6528.7	0.182-7.71	0.0	10.7	29.1
40011 10001	2.80e-28	6	16-30	6508.8-6517.8	0.268-0.55	-4.4	11.5	19.2
11121 00001	3.14e-26	70	1-48	6621.5-6669.4	0.411-10.6	0.0	12.8	29.8
01131 01101	1.64e-24	133	1-60	6831.4-6924.1	1.74-208	0.7	7.4	26.2
02231 02201	6.26e-27	10	19-31	6839.4-6852.6	4.42-8.83	6.2	15.1	22.0
00031 00001	2.45e-23	98	0-63	6866.8-6961.2	28.1-5170	-2.9	4.9	14.9
637 $\Delta P = 9$								
30013 00001	1.93e-26	28	3-33	6044.5-6093.3	3.55-9.47	-0.9	9.2	19.7
30012 00001	4.83e-26	43	2-43	6150.5-6213.1	2.54-17.2	1.3	8.8	16.8
30011 00001	5.32e-27	31	2-40	6296.1-6344.4	0.542-3.12	-1.0	9.4	19.1
01131 01101	1.26e-26	80	1-39	6675.4-6733.4	0.325-2.41	-0.5	8.9	20.4
00031 00001	2.45e-25	86	0-55	6685.3-6768.6	0.985-55.4	0.5	4.7	18.1
728 $\Delta P = 8$								
10021 00001	2.19e-25	53	1-52	5894.8-5950.9	10.3-70.4	0.0	7.3	16.9
728 $\Delta P = 9$								
31114 01101	1.43e-25	88	1-45	5868.1-5915.7	2.57-27.1	-2.1	9.2	26.2
30014 00001	2.63e-24	103	0-65	5891.0-5981.3	2.53-530	2.6	6.8	20.5
40014 10002	4.81e-26	41	3-44	5989.0-6047.1	2.25-17.7	-1.4	9.7	24.5
31113 01101	6.52e-25	140	1-60	6004.7-6078.9	1.11-82	0.0	7.4	24.4
30013 00001	1.17e-23	121	0-68	6012.4-6105.1	5.12-2310	0.0	5.5	23.4
40013 10001	5.80e-27	13	4-34	6033.2-6063.6	2.68-6.08	-2.8	10.1	17.1
40013 10002	8.36e-27	20	4-41	6139.5-6178.8	1.26-6.70	-5.4	11.5	23.5
30012 00001	3.89e-24	101	0-68	6148.6-6244.7	1.12-916	0.7	6.4	23.9
31112 01101	3.31e-25	129	1-53	6175.7-6250.2	1.56-50.3	0.9	8.6	22.8
40012 10001	3.59e-27	18	1-39	6189.9-6239.3	0.544-3.34	-5.7	10.3	26.1
30011 00001	3.26e-25	86	0-51	6352.8-6424.1	2.69-68.8	0.7	6.2	17.3
31111 01101	2.83e-26	71	4-37	6396.2-6446.8	1.39-6.58	-0.4	13.3	27.5
11122 00001	3.75e-26	78	1-54	6409.7-6463.8	0.429-10	-0.5	8.6	20.6
11121 00001	3.26e-26	74	1-56	6555.2-6608.4	0.179-9.94	0.7	8.3	23.3
01131 01101	1.70e-24	141	1-67	6772.0-6871.7	0.499-241	1.2	7.6	21.5
02231 02201	4.21e-26	70	2-39	6779.9-6834.8	1.76-10.4	-0.8	11.3	22.5
10031 10001	7.89e-27	17	5-41	6782.3-6838.1	1.52-7.24	-2.6	9.6	21.5
10032 10002	1.29e-26	17	7-35	6804.5-6848.8	4.04-12.1	1.0	7.2	21.4
00031 00001	2.82e-23	118	0-69	6805.1-6908.4	8.32-5630	-0.9	5.5	22.8
727 $\Delta P = 9$								
30013 00001	1.37e-25	54	0-43	6084.5-6146.8	3.43-47.1	0.0	13.0	26.1
30012 00001	7.44e-26	57	1-52	6204.5-6276.7	0.553-29.3	0.0	12.5	34.6
00031 00001	3.92e-25	53	0-41	6873.5-6932.8	10.2-149	0.0	10.3	26.3
738 $\Delta P = 9$								
30013 00001	4.34e-26	39	3-41	5940.7-5998.5	2.55-18.4	0.0	10.3	24.0
30012 00001	3.72e-26	34	4-39	6062.7-6111.5	3.77-16.1	0.0	13.2	25.4
01131 01101	1.06e-26	66	1-45	6616.2-6678.1	0.221-2.65	-2.4	10.9	22.0
00031 00001	2.59e-25	91	0-63	6625.8-6714.1	0.343-56.4	1.8	6.9	23.7

Примечания

Для каждой подогнанной полосы: Σ (сумма измеренных интенсивностей), число подогнанных линий N , максимальное и минимальное значения квантовых чисел полного углового момента: J_{\min} - J_{\max} , волновых чисел ν_{\min} - ν_{\max} , интенсивностей S_{\min} - S_{\max} , значения средней невязки MR (см. выражение 3), среднее квадратическое отклонение RMS (смотри выражение 2), и максимальная невязка между наблюдаемыми и вычисленными значениями интенсивностей линий для данной полосы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Изотопические соотношения для молекулярных констант
Симметричное замещение:



Изотопические соотношения для гармонических частот (в см⁻¹):

$$\omega_1' = a_{11} \omega_1; \quad \omega_2' = a_{22} \omega_2; \quad \omega_3' = a_{33} \omega_3;$$

$$\text{где } a_{ii} = A_{ii}^{\frac{1}{2}}, \quad \sin^2 \delta = \frac{2m}{M + 2m}$$

$$A_{11} = \frac{m}{m'};$$

$$A_{2,2_1} = A_{2,2_2} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m' - m}{m'} \cos^2 \delta;$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{m' - m}{m'} \cos^2 \delta;$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (в Дебаях):

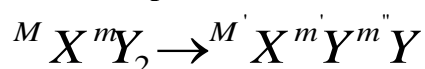
$$\mu_2' = \left(\frac{\omega_2'}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_2 = a_{22}^{\frac{1}{2}} \mu_2 \quad \mu_3' = \left(\frac{\omega_3'}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_3 = a_{33}^{\frac{1}{2}} \mu_3$$

$$\mu_{12}' = \left(\frac{\omega_1' \omega_2'}{\omega_1 \omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_{12} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22}^{\frac{1}{2}} \mu_{12} \quad \mu_{13}' = \left(\frac{\omega_1' \omega_3'}{\omega_1 \omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_{13} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}} \mu_{13}$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (в см⁻¹):

$$K_{133}' = \left(\frac{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3'}{\omega_1^2 \omega_3} \right) K_{133} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33} K_{133} \quad K_{122}' = \left(\frac{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2'}{\omega_1^2 \omega_2} \right) K_{122} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22} K_{122}$$

Несимметричное замещение:



Изотопические соотношения для гармонических частот (в см⁻¹):

$$\omega_{1,3}' = \left(\frac{A_{11} \omega_1^2 + A_{33} \omega_3^2}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{(A_{11} \omega_1^2 - A_{33} \omega_3^2)^2 + 4 A_{13}^2 \omega_1^2 \omega_3^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\omega_2' = A_{22}^{\frac{1}{2}} \omega_2$$

$$\text{где } A_{11} = 1 - \frac{m' - m}{2m'} - \frac{m'' - m}{2m''}$$

$$A_{2_2 2_1} = A_{2_2 2_2} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos^2 \delta$$

$$A_{33} = 1 - \frac{M' - M}{M'} \sin^2 \delta - \frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos^2 \delta$$

$$A_{13} = -\frac{1}{2} \left(\frac{m' - m}{m'} + \frac{m'' - m}{m''} \right) \cos \delta$$

$$\text{где } \sin^2 \delta = \frac{2m}{M + 2m}$$

Изотопические соотношения для производных дипольного момента (в Дебаях):

$$\mu_0' = \mu_0$$

$$\mu_1' = a_{31} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_3$$

$$\mu_2' = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_2$$

$$\mu_3' = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_3$$

$$\mu_{12}' = \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 \omega_2} \right)^{\frac{1}{2}} a_{11} a_{22} \mu_{12}$$

$$\mu_{13}' = \left(\frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1 \omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{11} a_{33} + a_{13} a_{31}) \mu_{13}$$

$$\mu_{11}' = 2 \mu_{13} a_{11} a_{31} \frac{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_1}$$

$$\mu_{22}' = 2 \mu_3 \left(\frac{\hbar}{2\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} a_{22}^3 \frac{(\omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_2}$$

$$\mu_{33}' = 2 \mu_{13} a_{13} a_{33} \frac{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_3}$$

$$\mu_{23}' = \mu_{12} a_{13} a_{22} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_2 \omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\hbar}{2\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} a_{33} \mu_3 K_{zx}^2 \left(\frac{\omega_3}{\omega_2 \omega_3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu'_{111} = 3\mu_{113} \frac{\omega_1 \omega_3^{\frac{1}{2}}}{\omega_1^{\frac{3}{2}}} a_{11}^2 a_{31} + \mu_{333} \frac{\omega_3^{\frac{3}{2}}}{\omega_1^{\frac{3}{2}}} a_{31}^3$$

$$\mu'_{133} = \mu_{113} \frac{\omega_1 \omega_3^{\frac{1}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3} (2a_{11} a_{13} a_{33} + a_{13}^2 a_{31}) + \mu_{333} \frac{\omega_3^{\frac{3}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3} a_{33}^2 a_{31}$$

$$\mu'_{122} = \mu_{223} \frac{\omega_2 \omega_3^{\frac{1}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2} a_{31} a_{22}^2 + 2\mu_{13} \left(\frac{\hbar}{2\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2} (a_{11} \alpha_{22}^3 + a_{31} \alpha_{22}^1)$$

$$\mu'_{123} = \mu_{112} \frac{\omega_1 \omega_2^{\frac{1}{2}}}{(\omega_1 \omega_2 \omega_3)^{\frac{1}{2}}} a_{11} a_{31} a_{22} + \frac{1}{2} \mu_{13} \left(\frac{\hbar}{2\pi c} \right)^{\frac{1}{2}} K_{zx}^{2_1} \frac{(\omega_1 \omega_2)^{\frac{1}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2} (a_{11} \alpha_{22}^3 + a_{31} \alpha_{22}^1)$$

$$\text{где } a_{11} = \frac{\omega_1}{\omega_1} \cos \theta \quad a_{13} = \frac{\omega_3}{\omega_1} \sin \theta \quad a_{31} = -\frac{\omega_1}{\omega_3} \sin \theta \quad a_{33} = \frac{\omega_3}{\omega_3} \cos \theta \quad a_{22} = A_{22}^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{tg } 2\theta = \frac{2\omega_1 \omega_3 A_{13}}{A_{11} \omega_1^2 - A_{33} \omega_3^2}$$

Изотопические соотношения для постоянных ангармоничности (в см⁻¹):

$$K'_{122} = K_{122} \frac{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_2} a_{11} a_{22}^2 + \frac{1}{\pi} \left(\frac{\hbar}{c} \right)^{\frac{1}{2}} \xi_{32}^y \mathcal{G}_{2y}^0 \left\{ \frac{\omega_1^{\frac{3}{2}}}{2\omega_2} (a_{22} a_{31}^{-1} + a_{31} a_{22}^{-1}) - \frac{\omega_2}{\omega_1^{\frac{1}{2}}} a_{31} a_{22}^{-1} \right\}$$

$$K'_{133} = K_{133} \frac{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3} a_{11} a_{33}^2 + K_{111} \frac{\omega_1^{\frac{3}{2}}}{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3} a_{11} a_{13}^2$$

$$K'_{113} = K_{133} \frac{\omega_1^{\frac{1}{2}} \omega_3}{\omega_1 \omega_3^{\frac{1}{2}}} a_{11} a_{33} a_{31} + K_{111} \frac{\omega_1^{\frac{3}{2}}}{\omega_1 \omega_3^{\frac{1}{2}}} a_{11}^2 a_{13}$$

$$k'_{1111} = k_{1111} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2} a_{11}^4 + k_{1133} \frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1^2} a_{31}^2 a_{11}^2 + k_{3333} \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2} a_{31}^4$$

$$k'_{1133} = k_{1111} \frac{\omega_1^2}{\omega_1 \omega_3} a_{11}^2 a_{13}^2 + k_{1133} \frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1 \omega_3} a_{33}^2 a_{11}^2 + k_{3333} \frac{\omega_3^2}{\omega_1 \omega_3} a_{31}^2 a_{33}^2$$

$$k'_{1113} = 4k_{1111} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 \omega_3^2} a_{11}^3 a_{13} + 2k_{1133} \frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1^2 \omega_3^2} (a_{11}^2 a_{31} a_{33} + a_{31}^2 a_{11} a_{13}) + 4k_{3333} \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2 \omega_3^2} a_{31}^3 a_{33}$$

$$k'_{1333} = 4k_{1111} \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 \omega_3^2} a_{13}^3 a_{11} + 2k_{1133} \frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1^2 \omega_3^2} (a_{33}^2 a_{11} a_{13} + a_{13}^2 a_{31} a_{33}) + 4k_{3333} \frac{\omega_3^2}{\omega_1^2 \omega_3^2} a_{33}^3 a_{31}$$

$$k'_{1122} = k_{1122} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1 \omega_2} \right) a_{11}^2 a_{22}^2 + k_{2233} \left(\frac{\omega_2 \omega_3}{\omega_2 \omega_3} \right) a_{22}^2 a_{31}^2$$

$$k'_{1223} = k_{1122} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_2 \sqrt{\omega_1 \omega_3}} \right) a_{11} a_{13} a_{22}^2 + k_{2233} \left(\frac{\omega_2 \omega_3}{\omega_2 \sqrt{\omega_1 \omega_3}} \right) a_{31} a_{33} a_{22}^2 + 6K_{111} a_{11} a_{13} \alpha_{22}^1 + 2K_{133} (a_{31} a_{33} \alpha_{22}^1 + (a_{11} a_{33} + a_{31} a_{13}) \alpha_{22}^3)$$

Формулы для α_{22}^1 , α_{22}^3 и K_{zx}^{21} могут быть найдены в работе [5].

$$\text{где } \xi_{32} = \xi_{32b}^x = -\xi_{32a}^y = 1$$

$$g_{2y}^0 = I_{yy}^{-1} \sum_{N\beta\gamma} \frac{m'_N - m_N}{2m'_N} m_N^{\frac{1}{2}} \varepsilon_{\beta\gamma} l_{N\beta 2} r_{N\gamma}^0 a_{22}^{-1}$$

Изотопические соотношения для постоянных Кориолиса:

$$\zeta_{12}^2 + \zeta_{32}^2 = 1$$

$$\zeta_{12} = \zeta_{12b}^x = -\zeta_{12a}^y$$

$$\zeta_{12b}^x = \zeta_{32b}^x \frac{a_{31}}{a_{22}}$$

Изотопические соотношения для параметров эффективного дипольного момента типов qJ и q^2J молекулы CO_2

Симметричное замещение:

$$M'_{010} = a_{22}^{\frac{1}{2}} M_{010}$$

$$M'_{001} = a_{33}^{\frac{1}{2}} M_{001}$$

$$M'_{101} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}} M_{101} + \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{33}^{\frac{5}{2}}}{a_{11}^{\frac{1}{2}}(2a_{33}\omega_3 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}}}{(2\omega_3 + \omega_1)} \right)$$

$$M'_{-101} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}} M_{-101} + \frac{3K_{133}\mu_3\omega_3}{\omega_1} \left(\frac{a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{33}^{\frac{1}{2}}}{(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{a_{33}^{\frac{5}{2}}}{a_{11}^{\frac{1}{2}}(2a_{33}\omega_3 - a_{11}\omega_1)} \right)$$

$$M'_{110} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22}^{\frac{1}{2}} M_{110} + \frac{3K_{122}\mu_2\omega_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{\frac{5}{2}}}{a_{11}^{\frac{1}{2}}(2a_{22}\omega_2 + a_{11}\omega_1)} - \frac{a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22}^{\frac{1}{2}}}{(2\omega_2 + \omega_1)} \right)$$

$$M'_{1-10} = a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22}^{\frac{1}{2}} M_{1-10} + \frac{3}{2} \frac{K_{122}\mu_2}{\omega_1} \left(\frac{a_{22}^{\frac{3}{2}}}{a_{11}^{\frac{1}{2}}} - a_{11}^{\frac{1}{2}} a_{22}^{\frac{1}{2}} \right)$$

Несимметричное замещение:

$$M'_{010} = a_{22} \left(\frac{\omega_2}{\omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} M_{010}$$

$$M'_{001} = a_{33} \left(\frac{\omega_3}{\omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} M_{001}$$

$$M'_{101} = \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega_1'\omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31}) M_{101} + 3\mu_3 \left(\frac{a_{33}\omega_3'K'_{133}}{\omega_1'(2\omega_3' + \omega_1')} \left(\frac{\omega_3}{\omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{(a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31})K_{133}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_1\omega_3}{\omega_1'\omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{a_{31}\omega_1'K'_{113}}{\omega_3'(2\omega_1' + \omega_3')} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1'} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\begin{aligned}
M'_{-101} &= \left(\frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1' \omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{11} a_{33} + a_{13} a_{31}) M_{-101} + 3\mu_3 \left(\frac{(a_{11} a_{33} + a_{13} a_{31}) K_{133} \omega_3}{\omega_1 (2\omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{\omega_1 \omega_3}{\omega_1' \omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{a_{33} \omega_3' K'_{133}}{\omega_1' (2\omega_3' - \omega_1')} \left(\frac{\omega_3}{\omega_3'} \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\
&\quad \left. - \frac{a_{31} \omega_1' K'_{113}}{\omega_3' (2\omega_1' - \omega_3')} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1'} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \\
M'_{110} &= a_{11} a_{22} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1' \omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} M_{110} + 3\mu_2 \omega_2 \left(\frac{a_{22}^2 K'_{122}}{\omega_1' (2\omega_2' + \omega_1')} \left(\frac{\omega_2}{\omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{a_{11} a_{22} K_{122}}{\omega_1 (2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1' \omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \\
M'_{1-10} &= a_{11} a_{22} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1' \omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} M_{1-10} + \frac{3}{2} \mu_2 \left(\frac{a_{22} K'_{122}}{\omega_1'} \left(\frac{\omega_2}{\omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{a_{11} a_{22} K_{122}}{\omega_1} \left(\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1' \omega_2'} \right)^{\frac{1}{2}} \right)
\end{aligned}$$

Выражения для параметров эффективного дипольного момента типов q^3J молекулы CO_2

$$\begin{aligned}
M_{1-20} = & \frac{1}{4\sqrt{2}} \mu_{122} - \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{11}}{2\omega_2 + \omega_1} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{22}}{\omega_1} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}\mu_{13}\omega_3}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B_{\xi_{12}}^{\xi} \mu_2}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \\
& + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{B_{\xi_{12}}^{\xi^2} \mu_1}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{\omega_1\omega_2^2} \right) - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{B_{\xi_{12}}^{\xi} \xi_{32} \mu_3}{\omega_2 \sqrt{\omega_1\omega_3}} \left(\frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 - \omega_3)}{2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1} \right) + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{B_{\xi_{12}}^{\xi^2} \mu_1}{\omega_1\omega_2} \left(\frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_2)}{\omega_1 - \omega_2} \right) \\
& - \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{B_{\xi_{12}}^{\xi} \xi_{32} \mu_3}{\omega_2 \sqrt{\omega_1\omega_3}} \left(\frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}^2}{\omega_1(\omega_1 - \omega_2)} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{122}\mu_1(2\omega_2^2 - \omega_1^2)}{\omega_1\omega_2(\omega_1 - \omega_2)(2\omega_2 + \omega_1)} \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_3\omega_3}{(2\omega_2 + \omega_1)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{\omega_3}{2\omega_2 + \omega_1} - \frac{2(2\omega_2 - \omega_1)}{\omega_3} \right) \\
& + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{1}{(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{2\omega_3}{(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} \right) - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_3}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)(2\omega_1 + \omega_3)} \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{(\omega_1 + \omega_3)}{\omega_1\omega_3} + \frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_1}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)\omega_3} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \times \\
& \left(\frac{(2\omega_1 - \omega_3)}{\omega_1\omega_3} - \frac{1}{2\omega_2 + \omega_3} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3\omega_3}{\omega_1(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1\omega_3}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} \frac{\omega_1}{\omega_2(\omega_1 - \omega_2)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1}{(2\omega_2 - \omega_3)} \frac{(\omega_1 - \omega_3)}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1\omega_1}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)(2\omega_1 + \omega_3)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1\omega_3}{(\omega_1 - \omega_2)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} \\
& + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1}{\omega_2\omega_3} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{1}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3\omega_3}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_3)(2\omega_3 + \omega_1)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \frac{\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 - \omega_3)} \frac{\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{1122}\mu_1\omega_1}{\omega_2(\omega_1 - \omega_2)} \\
& + \frac{6}{\sqrt{2}} \frac{K_{1223}\mu_3\omega_3}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{11-1} = & \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_{123} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{122} \mu_{23} \omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{223} \mu_{12} \omega_2}{\omega_3(2\omega_2 - \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113} \mu_{12} \omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133} \mu_{23} \omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \\
& - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B \xi_{12} \mu_3}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B \xi_{32} \mu_1}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{113} \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_1 - \omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \right) \\
& + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{122} \xi_{32} \mu_0}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) - \frac{1}{2\omega_2 + \omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) \right) + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{133} \xi_{32} \mu_0}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) + \frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) \right) \\
& + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{223} \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \right) \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} B \xi_{12} \xi_{32} \mu_2 \left(\frac{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{\omega_2(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} + \frac{1}{2} \frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{\omega_2(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} + \frac{\omega_2}{(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} - \frac{\sqrt{\omega_1}}{(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_3}} \right) \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{223} \mu_2}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{4\omega_2 + \omega_1}{\omega_1} + \frac{2\omega_2}{2\omega_2 + \omega_3} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{223} \mu_2}{\omega_1 - \omega_3} \left(\frac{1}{2\omega_2 + \omega_1} + \frac{4\omega_2}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} \right) \\
& - \frac{9}{\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{122} \mu_2 \omega_2}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{1}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} - \frac{1}{\omega_3(2\omega_2 - \omega_3)} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{133} \mu_2 \omega_3}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{1}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} - \frac{1}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \right) \\
& - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{133} \mu_2}{(2\omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} + \frac{1}{2} \frac{1}{(\omega_1 - \omega_3)} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{133} \mu_2}{\omega_1 \omega_3} \left(\frac{\omega_2}{2\omega_2 - \omega_3} - \frac{1}{2} \left(\frac{2\omega_1 + \omega_3}{\omega_1 - \omega_3} \right) \right) \\
& - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1 \omega_3} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3} \right) \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{\omega_1}{(\omega_1 - \omega_3)} - \frac{1}{2} \left(\frac{2\omega_1 + \omega_3}{2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3} \right) \right) \\
& \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{\omega_1} \left(\frac{1}{2\omega_1 - \omega_3} - \frac{2}{\omega_1 - \omega_3} \right) + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113} B \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} B \xi_{32} \mu_0}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} B \xi_{32} \mu_0}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} B \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} B \xi_{32} \mu_0}{(2\omega_2 + \omega_1)\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113} B \xi_{12} \mu_0}{\omega_3 \sqrt{\omega_1 \omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 - \omega_2)} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} B \xi_{32} \mu_0}{(2\omega_3 - \omega_1)\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} B \xi_{12} \mu_0}{\omega_3 \sqrt{\omega_1 \omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} + \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{K_{1223} \mu_2 \omega_2}{(\omega_1 - \omega_3)(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{-111} = & \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_{123} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} \mu_{23}}{\omega_1} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{223} \mu_{12} \omega_2}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113} \mu_{12} \omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133} \mu_{23} \omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \\
& - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B \xi_{12} \mu_3}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B \xi_{32} \mu_1}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{113} \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_1 - \omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) \right) \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{122} \xi_{32} \mu_0}{\omega_1 \sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{133} \xi_{32} \mu_0}{\sqrt{\omega_2 \omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) + \frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) \right) \\
& + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{BK_{223} \xi_{12} \mu_0}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left(-\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_2 + \omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) \right) \\
& - \frac{1}{\sqrt{2}} B \xi_{12} \xi_{32} \mu_2 \left(\frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 - \omega_3)}{\omega_2(2\omega_2 - \omega_1 + \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} + \frac{1}{2} \frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{\omega_2(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} + \frac{\omega_2}{(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_3}} - \frac{\sqrt{\omega_3}}{(\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1}} \right) \\
& + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{122} \mu_2}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{1}{2\omega_2 + \omega_3} - \frac{1}{\omega_3} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} K_{122} \mu_2}{\omega_1 \omega_3} \frac{(\omega_1 - \omega_3)}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{223} \mu_2}{(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_3)} - \frac{1}{2(\omega_1 - \omega_3)} \right) \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{223} \mu_2}{\omega_1 - \omega_3} \left(\frac{6\omega_2 + \omega_3}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{223} \mu_2}{\omega_1 \omega_3} \left(\frac{4\omega_2 + \omega_3}{2\omega_2 + \omega_3} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{223} \omega_3}{2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1} \left(\frac{\mu_1}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{\mu_2}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} \right) \\
& + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{223} \mu_2}{2\omega_3 - \omega_1} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 - \omega_3)} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{223} \mu_2}{\omega_3} \left(\frac{1}{\omega_1 - \omega_3} - \frac{\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_3)} \right) \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{1}{2\omega_2 + \omega_1} + \frac{1}{\omega_3} + \frac{2\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{(2\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3(\omega_1 - \omega_3)} - \frac{\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \right) \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122} K_{113} \mu_2}{\omega_1} \left(\frac{1}{\omega_3} + \frac{2}{\omega_1 - \omega_3} \right) + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} B \xi_{12} \mu_0 (\omega_1 - \omega_2)}{(2\omega_2 + \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_2}} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113} B \xi_{12} \mu_0 (\omega_1 - \omega_2)}{(2\omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1 \omega_2}} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} B \xi_{32} \mu_0 (\omega_2 - \omega_3)}{\omega_1 \sqrt{\omega_2 \omega_3}} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} B \xi_{32} \mu_0 (\omega_2 - \omega_3)}{\omega_1 \sqrt{\omega_2 \omega_3}} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113} B \xi_{12} \mu_0 (\omega_1 - \omega_2)}{\sqrt{\omega_1 \omega_2} (\omega_1 + \omega_2)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223} B \xi_{12} \mu_0 (\omega_1 - \omega_2)}{\sqrt{\omega_1 \omega_2} (\omega_1 + \omega_2)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} B \xi_{32} \mu_0 (\omega_2 - \omega_3)}{\sqrt{\omega_2 \omega_3} (\omega_2 + \omega_3)} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122} B \xi_{32} \mu_0 (\omega_2 - \omega_3)}{\sqrt{\omega_2 \omega_3} (\omega_2 + \omega_3)} - \frac{6}{\sqrt{2}} K_{1223} \mu_2 \left(\frac{1}{(\omega_1 - \omega_3)} + \frac{1}{(2\omega_2 + \omega_3 - \omega_1)} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{120} = & \frac{1}{4\sqrt{2}} \mu_{122} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}\mu_{13}\omega_3}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} - \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{11}}{2\omega_2 + \omega_1} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{22}\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}^2\mu_1}{(\omega_1 + \omega_2)(2\omega_2 + \omega_1)} + \\
& \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{122}\mu_1}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{3(2\omega_1 + \omega_2)}{\omega_2} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3\omega_3}{\omega_1(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} - \\
& \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3\omega_2}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} + \frac{1}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)} \times \\
& \left(\frac{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} + \frac{(-2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)}{\omega_1(2\omega_2 - \omega_3)} \right) + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1}{(2\omega_2 - \omega_3)} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} - \frac{1}{2} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{\omega_2\omega_3} \right) + \\
& \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1}{(2\omega_2 + \omega_3)} \left(\frac{1}{(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{1}{\omega_2} \right) - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1\omega_3}{(\omega_1 + \omega_2)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{223}\mu_1\omega_3}{(\omega_1 + \omega_2)(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} + \\
& \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_3}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{122}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{(2\omega_1 - \omega_3)}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} - \frac{1}{(2\omega_2 + \omega_1)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{122}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)} \times \\
& \left(\frac{1}{(2\omega_1 - \omega_3)} + \frac{1}{2} \frac{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3\omega_3^2(4\omega_2 - \omega_1)}{\omega_1(4\omega_2^2 - \omega_3^2)(4\omega_3^2 - \omega_1^2)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)} \times \\
& \left(\frac{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)}{\omega_1(2\omega_2 - \omega_3)} + \frac{(2\omega_2 + 3\omega_3 - \omega_1)}{(2\omega_2 + \omega_3)(2\omega_3 - \omega_1)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3\omega_3}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\mu_2\xi_{12}}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{B\mu_3\xi_{12}\xi_{32}}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_3}} \left(\frac{\omega_1\omega_3 + \omega_2^2}{\omega_2} - (\omega_1 + \omega_3) \right) \\
& - \frac{1}{2\sqrt{2}} B\mu_3\xi_{12}\xi_{32} \frac{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{\omega_2(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_3}} - \frac{1}{4\sqrt{2}} B\mu_1\xi_{12}^2 \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{\omega_2^2} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{1122}\mu_1\omega_1}{\omega_2(\omega_1 + \omega_2)} \\
& + \frac{6}{\sqrt{2}} \frac{K_{1223}\mu_3\omega_3}{(2\omega_2 + \omega_1 - \omega_3)(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{-102} = & \frac{1}{4\sqrt{2}} \mu_{133} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{K_{333}\mu_{13}}{\omega_3} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}\mu_{11}\omega_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113}\mu_{13}\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133}\mu_{33}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_1}{4\omega_1^2 - \omega_3^2} \left(\frac{2\omega_1 + \omega_3}{\omega_3} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_3}{(2\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_1}{\omega_3^2} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_1\omega_1}{\omega_3(\omega_1 - \omega_3)(2\omega_1 - \omega_3)} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}^2\mu_1}{(\omega_1 - \omega_3)(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}^2\mu_3}{\omega_1\omega_3} \\
& - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{133}\mu_1\omega_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3(\omega_1 - \omega_3)} + \frac{2(4\omega_1 - \omega_3)}{3\omega_1} \right) - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{133}\mu_1}{\omega_1(\omega_1 - \omega_3)} + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{133}\mu_1}{\omega_1\omega_3} \\
& + \frac{27}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)(3\omega_3 - \omega_1)} - \frac{27}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3\omega_1}{(4\omega_3^2 - \omega_1^2)(3\omega_3 - \omega_1)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3}{\omega_1\omega_3} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3}{(2\omega_3 + \omega_1)} \frac{\omega_3}{(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3}{(\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{2\omega_3 + \omega_1}{\omega_1\omega_3} - \frac{\omega_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} - \frac{\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{1}{(2\omega_1 - \omega_3)} \right) - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{333}\mu_1}{\omega_3^2} \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{333}\mu_1\omega_1}{\omega_3(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{333}\mu_1\omega_3}{(\omega_1 - \omega_3)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{1133}\mu_1\omega_1}{\omega_3(\omega_1 - \omega_3)} - \frac{6}{\sqrt{2}} \frac{K_{1333}\mu_3\omega_3}{(\omega_1 - \omega_3)(3\omega_3 - \omega_1)} \\
& + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3}{(\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{4\omega_1 + 3\omega_3}{4\omega_1\omega_3} + \frac{3}{2} \left(\frac{6\omega_3 + \omega_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} \right) \right) - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{333}\mu_1}{\omega_3(\omega_1 - \omega_3)} + \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{333}\mu_1}{\omega_3^2} \\
& + \frac{27}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 - \omega_1)(3\omega_3 - \omega_1)} - \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3}{(3\omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{1}{\omega_3} + \frac{2}{\omega_1\omega_3} \right) - \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3}{\omega_1\omega_3} \\
& + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{333}\mu_3}{\omega_3(2\omega_3 - \omega_1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{1-11} = & \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_{123} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{23}}{\omega_1} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{223}\mu_{12}\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 - \omega_3)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113}\mu_{12}\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133}\mu_{23}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \\
& - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{12}\mu_3}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{32}\mu_1}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{113}\xi_{12}\mu_0}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(-\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_1 + \omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) \right) \\
& - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{122}\xi_{32}\mu_0}{\omega_1\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{133}\xi_{32}\mu_0}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) - \frac{1}{2\omega_3 + \omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) \right) \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{223}\xi_{12}\mu_0}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} B\xi_{12}\xi_{32}\mu_2 \left(\frac{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_2 + \omega_3)}{\omega_2(2\omega_2 - \omega_1 - \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_3}} + \frac{\omega_2^2 - \omega_1\omega_3}{\omega_2(\omega_1 + \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_3}} \right) \\
& + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}K_{122}\mu_2}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{2\omega_2 + \omega_1}{\omega_1\omega_3} + \frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} \right) + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{223}K_{122}\mu_2}{(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} + \frac{6\omega_2 - \omega_3}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} \right) \\
& - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_3\omega_3}{2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1} \left(\frac{1}{4\omega_2^2 - \omega_3^2} + \frac{1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2}{2\omega_3 + \omega_1} \left(\frac{\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} + \frac{\omega_3}{\omega_1(\omega_1 + \omega_3)} \right) \\
& + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2}{\omega_3} \left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_3} - \frac{\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 - \omega_3)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_2}{(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)} \left(\frac{2\omega_2 - \omega_3 + \omega_1}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_1)} + \frac{1}{2} \frac{\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} \right) \\
& - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_2}{(2\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{\omega_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} + \frac{\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_2}{\omega_1\omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_3}{\omega_1 + \omega_3} \right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113}B\xi_{12}\mu_0}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} \\
& - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133}B\xi_{32}\mu_0}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} - \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{122}B\xi_{32}\mu_0}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}B\xi_{32}\mu_0}{(2\omega_3 + \omega_1)\sqrt{\omega_2\omega_3}} \frac{(\omega_2 - \omega_3)}{(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}B\xi_{12}\mu_0}{(2\omega_1 + \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}B\xi_{12}\mu_0}{(2\omega_2 - \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_2}} \frac{(\omega_1 - \omega_2)}{(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{K_{1223}\mu_2\omega_2}{(\omega_1 + \omega_3)(2\omega_2 - \omega_3 - \omega_1)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{300} = & \frac{1}{12\sqrt{2}} \mu_{111} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{K_{111}\mu_{11}}{\omega_1} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}\mu_{13}\omega_3}{4\omega_1^2 - \omega_3^2} + \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}^2\mu_1}{\omega_1^2} + \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{113}\mu_3}{\omega_1\omega_3} + \\
& \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{113}\mu_3\omega_3}{\omega_1(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{113}\mu_3}{\omega_1(3\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{(\omega_1 - \omega_3)}{2\omega_1 - \omega_3} - \frac{1}{3} \frac{(3\omega_1 + \omega_3)}{\omega_3} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111}K_{113}\mu_3}{(3\omega_1 + \omega_3)} \times \\
& \left(\frac{\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{1}{3\omega_1} \right) + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_1}{\omega_1\omega_3} \left(\frac{\omega_1\omega_3 + 2\omega_1^2 - \omega_3^2}{4\omega_1^2 - \omega_3^2} - 1 \right) + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_1\omega_3}{\omega_1(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2\mu_3}{\omega_1(2\omega_1 + \omega_3)} \\
& + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3}{(2\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} - \frac{1}{3\omega_1 - \omega_3} \right) - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3}{(2\omega_1 - \omega_3)} \left(\frac{(2\omega_1 + \omega_3)}{\omega_1(3\omega_1 - \omega_3)} - \frac{2\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}K_{133}\mu_3\omega_3}{(3\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{4\omega_1^2 - \omega_3^2} + \frac{1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \right) + \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111}\mu_1}{\omega_1} + \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{K_{111}\mu_3\omega_3}{9\omega_1^2 - \omega_3^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{111} = & \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_{123} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{122}\mu_{23}\omega_2}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{223}\mu_{12}\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113}\mu_{12}\omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133}\mu_{23}\omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} \\
& - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{12}\mu_3}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{32}\mu_1}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{122}\xi_{32}\mu_0}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) - \frac{1}{2\omega_2 + \omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) \right) \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{223}\xi_{12}\mu_0}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(-\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_2 + \omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{12}\xi_{32}\mu_2(\omega_1\omega_3 - \omega_2^2)}{\omega_2\sqrt{\omega_1\omega_3}(\omega_1 + \omega_3)} \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{113}\xi_{12}\mu_0}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left(-\frac{1}{\omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1 + \omega_2} \right) + \frac{1}{2\omega_1 + \omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{12}\xi_{32}\mu_2(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2)}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)\sqrt{\omega_1\omega_3}} \\
& + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{BK_{133}\xi_{32}\mu_0}{\sqrt{\omega_2\omega_3}} \left(\frac{1}{\omega_1} \left(\frac{\omega_2 - \omega_3}{\omega_2 + \omega_3} \right) - \frac{1}{2\omega_3 + \omega_1} \left(\frac{\omega_2 + \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{B\xi_{12}\xi_{32}\mu_2\sqrt{\omega_1\omega_3}}{\omega_2(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_2}{\omega_1\omega_3} \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_2}{(\omega_1 + \omega_3)(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_2}{(2\omega_2 + \omega_1)} \left(\frac{1}{2\omega_2 - \omega_3} - \frac{1}{\omega_1 + \omega_3} \right) - \frac{9}{\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{223}\mu_2\omega_2}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \times \\
& \left(\frac{1}{\omega_1(2\omega_2 + \omega_1)} + \frac{1}{\omega_3(2\omega_2 + \omega_3)} \right) + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2}{(2\omega_3 + \omega_1)} \frac{\omega_2}{\omega_3(2\omega_2 - \omega_3)} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2}{\omega_1\omega_3} \left(\frac{\omega_2}{(2\omega_2 + \omega_3)} - \frac{1}{2} \frac{(\omega_1 - \omega_3)}{(\omega_1 + \omega_3)} \right) \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_2}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{2\omega_2 - \omega_1 + 2\omega_3}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{\omega_1}{2\omega_2 + \omega_1} \right) + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{\omega_1 - \omega_3}{\omega_1} \right) \\
& - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{122}K_{113}\mu_2}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{3\omega_1 + \omega_3}{2\omega_1 + \omega_3} \right) - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{3\omega_3 + \omega_1}{2\omega_3 + \omega_1} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}K_{223}\mu_2\omega_3}{(2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{1}{(4\omega_2^2 - \omega_3^2)} \right) \\
& + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}B\xi_{32}\mu_0(\omega_2 - \omega_3)}{\omega_1\sqrt{\omega_2\omega_3}} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}B\xi_{12}\mu_0(\omega_1 - \omega_2)}{\omega_3\sqrt{\omega_1\omega_2}} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}B\xi_{32}\mu_0(\omega_2 - \omega_3)}{\omega_1\sqrt{\omega_2\omega_3}} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}B\xi_{12}\mu_0(\omega_1 - \omega_2)}{\omega_3\sqrt{\omega_1\omega_2}} \\
& - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{122}B\xi_{32}\mu_0(\omega_2 - \omega_3)}{\sqrt{\omega_2\omega_3}(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}B\xi_{12}\mu_0(\omega_1 - \omega_2)}{\sqrt{\omega_1\omega_2}(\omega_1 + \omega_2)} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}B\xi_{32}\mu_0(\omega_2 - \omega_3)}{\sqrt{\omega_2\omega_3}(\omega_2 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{223}B\xi_{12}\mu_0(\omega_1 - \omega_2)}{\sqrt{\omega_1\omega_2}(\omega_1 + \omega_2)} \\
& + \frac{6}{\sqrt{2}} K_{1223}\mu_2 \left(\frac{1}{\omega_1 + \omega_3} - \frac{1}{2\omega_2 + \omega_1 + \omega_3} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{102} = & \frac{1}{4\sqrt{2}} \mu_{133} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{113} \mu_{13} \omega_1}{\omega_3(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{K_{133} \mu_{33} \omega_3}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} \mu_{11} \omega_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{K_{333} \mu_{13}}{\omega_3} \\
& - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2 \mu_1 \omega_1}{\omega_3(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2 \mu_1}{\omega_3^2} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2 \mu_1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113}^2 \mu_1}{2\omega_1 + \omega_3} \left(\frac{1}{2\omega_1 - \omega_3} - \frac{2\omega_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} \right) \\
& + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}^2 \mu_1}{4\omega_3^2 - \omega_1^2} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133}^2 \mu_1}{\omega_1 \omega_3} \left(\frac{\omega_1 + \omega_3}{2\omega_3 + \omega_1} + \frac{\omega_1 - \omega_3}{2\omega_3 - \omega_1} \right) - \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133}^2 \mu_1 \omega_3}{\omega_1(\omega_1 + \omega_3)(2\omega_3 + \omega_1)} \\
& + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111} K_{133} \mu_1}{\omega_1 \omega_3} \left(\frac{\omega_1 - \omega_3}{2\omega_3 - \omega_1} - \frac{\omega_1 + \omega_3}{2\omega_3 + \omega_1} \right) - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111} K_{133} \mu_1 \omega_1}{(\omega_1 + \omega_3)(4\omega_3^2 - \omega_1^2)} - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{111} K_{133} \mu_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} + \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111} K_{133} \mu_1}{\omega_1 \omega_3} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{111} K_{133} \mu_1}{\omega_1(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{15}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{333} \mu_3}{\omega_1 \omega_3} + \frac{9}{2\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{333} \mu_3}{(2\omega_3 + \omega_1)} \left(\frac{2\omega_1 + \omega_3}{2\omega_1 \omega_3} - \frac{1}{2} \frac{3\omega_3 + \omega_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} - \frac{3}{2} \frac{\omega_3}{\omega_1(3\omega_3 + \omega_1)} \right) \\
& - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{333} \mu_3}{(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{3\omega_3} + \frac{\omega_1 - \omega_3}{\omega_1 \omega_3} + \frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} \right) + \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{333} \mu_3}{\omega_3(2\omega_3 - \omega_1)} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{133} K_{333} \mu_3}{\omega_3(3\omega_3 + \omega_1)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3}{2\omega_1 + \omega_3} \left(\frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} + \frac{1}{\omega_1} - \frac{3\omega_1 + \omega_3}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} - \frac{3\omega_1}{\omega_3(3\omega_3 + \omega_1)} \right) - \frac{27}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3 \omega_1}{(3\omega_3 + \omega_1)(4\omega_3^2 - \omega_1^2)} \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3 \omega_3}{(2\omega_3 - \omega_1)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{333} \mu_1}{\omega_3^2} + \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3}{(\omega_1 + \omega_3)} \left(\frac{1}{2\omega_3 - \omega_1} - \frac{1}{2\omega_1 - \omega_3} - \frac{3\omega_3 + \omega_1}{\omega_3(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{2(\omega_1 - \omega_3)}{\omega_1 \omega_3} \right) \\
& + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3}{\omega_1 \omega_3} - \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3}{\omega_3(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{133} \mu_3}{\omega_3(2\omega_3 + \omega_1)} + \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{333} \mu_1}{\omega_3(2\omega_1 - \omega_3)} - \frac{3}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{333} \mu_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} \\
& - \frac{9}{8\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{333} \mu_1 \omega_3}{(\omega_1 + \omega_3)(4\omega_1^2 - \omega_3^2)} + \frac{9}{4\sqrt{2}} \frac{K_{113} K_{333} \mu_1 \omega_1}{\omega_3^2(2\omega_1 + \omega_3)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{K_{113} \mu_1 \omega_1}{\omega_3(\omega_1 + \omega_3)} + \frac{6}{\sqrt{2}} \frac{K_{1333} \mu_3 \omega_3}{(\omega_1 + \omega_3)(3\omega_3 + \omega_1)}
\end{aligned}$$