

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.343.4

Эксперимент по регистрации поглощения озона при переходах в триплетное электронное состояние 3A_2 высокочувствительным методом лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания в интервале 9350–10000 см^{-1}

С.С. Васильченко^{✉ 1,2}, О.В. Егоров^{1,2}, В.Г. Тютерев^{1,2*}

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

² *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.;
после доработки 2.11.2022 г.;
принята к печати 3.11.2022 г.

Обсуждаются результаты высокочувствительной регистрации спектра поглощения молекулы озона для системы полос Вульфа в ближнем инфракрасном диапазоне 9350–10000 см^{-1} , соответствующих переходам с основного на возбужденное триплетное электронное состояние. Впервые спектр в этом диапазоне выше основного порога диссоциации молекулы зарегистрирован методом лазерной спектроскопии внутрирезонаторного затухания с непрерывными узкополосными лазерами (cw-CRDS), обеспечивающими высокую чувствительность по коэффициенту поглощения порядка $1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Описаны методика измерений, схема генерации и контроля концентрации озона. Проведено сравнение с рассчитанными ранее теоретическими спектрами синглет-триплетных полос $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$, $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(010)$.

Ключевые слова: озон, спектр поглощения, переходы в триплетное электронное состояние, система полос Вульфа, лазерная спектроскопия внутрирезонаторного затухания; ozone, absorption spectrum, triplet electronic transitions, Wulf bands, cavity ring-down spectroscopy.

Введение

Озон играет ведущую роль в процессах формирования химического состава атмосферы и климата Земли [1]. Образование и распад молекул озона O_3 зависят от спектральных и энергетических свойств вблизи предела диссоциации, характера распределения молекул по квантовым уровням при радиационных переходах и столкновений с атмосферными компонентами [2–4].

Обзор лабораторных спектров поглощения различных изотопологов озона в основном электронном состоянии X^1A_1 и их анализ для инфракрасного диапазона до 5800 см^{-1} методами Фурье-спектроскопии приведены в [5]. Для исследования колебательно-вращательных полос озона в более высокочастотном диапазоне необходимы лазерные методы, имеющие намного лучшую чувствительность по поглощению [6]. Наиболее эффективным для этой цели оказался метод cw-CRDS (спектроскопии внутрирезонаторного затухания с не-

прерывными узкополосными лазерами) [7–9], обеспечивающий комбинацию высокого спектрального разрешения и чувствительности по поглощению. С использованием cw-CRDS-техники измерено более 30 колебательно-вращательных полос изотопических модификаций озона [10–14] (и цитируемые там работы), вплоть до 95% от первого порога диссоциации, экспериментальное значение которого [15] оценивается как $D_0 \approx 8560 \text{ см}^{-1}$ в соответствии с *ab initio* расчетами [16–18] с точностью $\pm 0,6\%$. Анализ измерений позволил лучше понять колебательную динамику высокоэнергетических состояний [13], включая делокализацию волновых функций между тремя потенциальными ямами основного электронного состояния [19], образующимися вследствие эффекта Яна–Теллера.

Из вышесказанного видно, что возбужденные электронные состояния молекулы озона исследованы менее детально как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Цель нашей работы – применение метода cw-CRDS с чувствительностью по коэффициенту поглощения порядка 10^{-10} см^{-1} для измерений спектральных переходов из основного в электронные состояния выше первого порога диссоциации D_0 .

* Семен Сергеевич Васильченко (s.vasilchenko@iao.ru); Олег Викторович Егоров (egrvoleg@gmail.com); Владимир Григорьевич Тютерев (vladimir.ty@gmail.com).

Наиболее низколежащие возбужденные электронные состояния — триплеты, колебательные уровни которых имеют спин-вращательную структуру, которая является более сложной для интерпретации спектров, чем в основном синглетном состоянии X^1A_1 .

Соответствующие ровибронные переходы между колебательно-вращательными уровнями энергий основного электронного состояния (X^1A_1) и низколежащими триплетными электронными состояниями (3A_2 , 3B_2 и 3B_1) образуют систему полос поглощения, известную как система Вульфа [20, 21]. Дно поверхности потенциальной энергии (ППЭ) состояния 3A_2 , $T_e \approx 9960 \text{ см}^{-1}$ [22, 23], ближе всего расположено к основному каналу диссоциации O_3 с асимптотикой $D_e \approx 9200 \text{ см}^{-1}$ при разрыве одной из связей O—O для ППЭ X^1A_1 [17, 18]. Далее по величине адиабатической энергии следуют состояния 3B_2 ($\approx 10400 \text{ см}^{-1}$ [22, 24]) и 3B_1 ($\approx 11900 \text{ см}^{-1}$ [22, 25]). Несмотря на то что времена жизни триплетных состояний относительно невелики, в частности из-за спин-орбитального взаимодействия [26], именно в некоторых из полос Вульфа наблюдается экспериментально разрешенная вращательная структура в отличие от видимого (полоса Шаппуи) и ультрафиолетового (полосы Хаггинса и Хартли) диапазонов спектра [27].

Сложность прецизионного экспериментального исследования молекулы озона заключается в ее нестабильности. Помимо ее химической активности и относительно низкого D_0 , вероятность ее распада определяется временами жизни метастабильных состояний («столкновительных ОО-О резонансов») в квазиконтинууме основного электронного состояния [28], а также временами жизни спин-вращательно-колебательных уровней низких электронных состояний, следующих непосредственно за D_0 . Именно эти триплетные электронные состояния формируют исследуемую систему полос, чем определяется актуальность регистрации соответствующих спектров.

Отметим, что наиболее известные базы спектральных данных (NITRAN [29], GEISA [30], S&MPO [31], частично доступные также через Европейский виртуальный центр атомных и молекулярных данных VAMDC [32]), содержат обширную информацию по переходам внутри основного электронного состояния озона, а также по сечению поглощения в намного более высоких по энергии по сравнению с полосами Вульфа электронных полосах Хаггинса и Хартли ультрафиолетового диапазона (с длинами волн 195–345 нм). Однако для полос Вульфа в этих источниках практически отсутствует информация как о положениях, интенсивностях, так и о ширинах спектральных линий или их перекрывающихся пакетов.

Среди ранних систематических экспериментальных исследований полос Вульфа следует отметить серию публикаций [22, 23, 33, 34], где методом изотопического сдвига удалось определить начало полосы и ее колебательную и частично спин-вращательную структуры. Из-за того, что синглет-

триплетные переходы являются запрещенными по спину, изначально предполагалось, что их интенсивности пренебрежимо малы, а наблюдаемое поглощение обуславливается переходами в возбужденные синглетные состояния (см., например, [33, 35]). Более точные *ab initio* расчеты, проведенные позже в [36, 37], показали, что электронные моменты синглет-триплетных переходов не равны нулю вследствие спин-орбитального взаимодействия. Согласно [37] вероятности переходов $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$ и $^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ являются доминирующими в полосе Вульфа, а переход $^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ на несколько порядков более слабый. Вследствие того что в рамках группы симметрии C_s состояния 3A_2 и 3B_1 принадлежат одному неприводимому представлению ($^3A''$), их *адиабатические* ППЭ имеют пересечение, граница которого проходит при значениях изгиба угла $\alpha(O_1O_2O_3) \approx 115^\circ$, а максимум неадиабатического взаимодействия соответствует длине связи $R(O_1O_2) \approx 3,3a_0$ [25].

До настоящего времени спектры высокого разрешения интерпретировались только для следующих холодных полос: $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ и $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(000)$ [38–40].

В круглых скобках приведены колебательные квантовые числа ($v_1v_2v_3$) для уровней верхнего и нижнего электронных состояний с традиционными обозначениями v_1 , v_3 для симметричных и антисимметричных валентных колебаний и v_2 для изгибных колебаний.

В указанных работах спектральное разрешение варьировалось в интервале $0,02\text{--}0,05 \text{ см}^{-1}$, что позволило интерпретировать около 100 центров спектральных линий в случае обоих полос в предположении, что спин-вращательное расщепление невелико (B-тип связи моментов по Гунду). Из-за преддиссоциации вращательная структура многих линий оказалась неразрешенной, а точная ширина линий и их интенсивность все еще являются предметом дебатов [25, 26, 41–43].

Данная работа продолжает серию новых высокочувствительных измерений спектров поглощения O_3 в районе порога диссоциации. Ранее авторами был зарегистрирован спектр в интервале $7920\text{--}8070 \text{ см}^{-1}$ [13], где помимо холодных полос основного электронного состояния были идентифицированы линии синглет-триплетной горячей полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(020)$. В [43] диапазон измерений был расширен до 8600 см^{-1} , что позволило более детально проанализировать ширину спектральных линий двух горячих полос $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(020)$ и $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(100)$ с максимумами поглощения в районах 8154 и 8450 см^{-1} . Показано, что уширение синглет-триплетных линий из-за преддиссоциации может варьироваться на порядок величины, а полученное минимальное время жизни (500 пс) оказалось примерно на порядок меньше теоретических оценок [25, 26]. Вероятности вибронных переходов $^3A_2 \leftarrow X^1A_1$, $^3B_2 \leftarrow X^1A_1$ и $^3B_1 \leftarrow X^1A_1$ были рассчитаны в [44] на основе *ab initio* факторов Франка—Кондона и моментов электронных пере-

ходов. Это позволило определить наиболее интенсивные горячие синглет-триплетные полосы, попадающие в район диссоциации O_3 , и впервые выполнить расчет интенсивностей ровибронных линий в абсолютных единицах. В результате было показано, что интегральная интенсивность наиболее изученной холодной полосы ${}^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$, измеренная, в частности, в [41, 42], имеет противоречивые значения, не согласующиеся с интенсивностями отдельно взятых ровибронных линий (см. п. 5.1 в [44]).

В настоящей статье представлены результаты регистрации спектра поглощения высокочувствительным методом в области полосы ${}^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$, центр которой располагается в районе 9553 см^{-1} , что выше энергии диссоциации O_3 ($D_0 \approx 8560\text{ см}^{-1}$).

Эксперимент

Эксперимент по регистрации спектров поглощения озона был проведен на спектрометре внутрирезонаторного затухания cw-CRDS (Continuous Wave Cavity Ring-Down Spectroscopy), разработанном в г. Томске [45]. Это первый в России прибор, основанный на cw-CRDS-методе, и, насколько нам известно, единственный в мире работающий в настоящее время в диапазоне $9300\text{--}10000\text{ см}^{-1}$. Компонировка спектрометра аналогична схеме прибора, реализованной в университете Гренобля [8, 46], который эффективно использовался для измерений слабых колебательно-вращательных полос в спектрах многих атмосферных молекул в диапазоне $5700\text{--}8600\text{ см}^{-1}$ [47–49]. В случае молекулы озона это соответствует возбужденным колебаниям вплоть до порога диссоциации D_0 основного электронного состояния. Измерения электронных переходов cw-CRDS-методом в молекуле озона в диапазоне выше D_0 ранее не проводились.

В спектроскопии внутрирезонаторного затухания коэффициент поглощения вещества, находящегося в газовой фазе внутри полости высокодобротного резонатора, определяется скоростью затухания введенного в резонатор излучения одномодового постоянного лазера:

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0},$$

где c — скорость света; τ_0 — время затухания в пустом резонаторе, которое зависит от коэффициента отражения зеркал, дифракционных потерь и т.д.

Так как подробное описание экспериментальной установки можно найти в [8], а ее реализация в Томске была представлена в [45], то далее остановимся только на особенностях измерений электронных спектров озона cw-CRDS-методом.

В качестве приемника излучения использовался лавинный фотодиод Thorlabs APD410C. Давление газа в кювете измерялось емкостным датчиком давления Inficon CGD020D (диапазон измерения 100 торр, погрешность $0,5\%$), а температу-

ра — терморезистором на 10 кОм TDK B57861S. Источником излучения служил диодный лазер с внешним резонатором (ВР) фирмы Sacher Lasertechnik. Лазер обеспечивал одномодовую генерацию и плавную перестройку частоты во всем диапазоне от 9300 до 10100 см^{-1} с шириной линии генерации менее 1 МГц . Грубая настройка частоты осуществлялась шаговым мотором, вращающим зеркало ВР через юстировочный винт. Один шаг мотора соответствовал перестройке частоты $\approx 0,05\text{ см}^{-1}$. Тонкая перестройка обеспечивалась изменением напряжения на пьезоэлементе, находящемся между юстировочным винтом и отражающей призмой ВР. Изменение напряжения от 0 до 100 В позволяло перекрыть спектральный диапазон $1,6\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, широкополосный спектр был получен путем объединения серий перекрывающихся коротких спектров. Запись спектра проводилась с шагом $\approx 0,0035\text{ см}^{-1}$, осуществляемым за $0,5\text{ с}$. Такая регистрация позволяла записывать спектр со скоростью $440\text{ см}^{-1}/\text{сут}$, что важно при работе с нестабильной молекулой.

Отметим, что использование постоянного узкополосного лазера позволяет возбуждать только одну моду резонатора, а разрешение спектрометра ограничено шириной линии генерации лазера, которая примерно в 250 раз уже доплеровской ширины линии поглощения озона в диапазоне измерений. Это позволяет измерять контур линии поглощения без аппаратной функции, в отличие, например, от [42], где исследования по уширению линий полосы ${}^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ проводились с разрешением $0,03\text{ см}^{-1}$ методом CRDS с импульсным лазером, что искажало форму линии и ограничивало точность измерений [43].

Получение озона и его распад в кювете

Синтез озона проводился воздействием на кислород тихого разряда при температуре жидкого азота 77 К . Озонатор, устройство которого описано в [50], позволял осуществить практически полное превращение кислорода в озон за несколько минут. Соединенные трубой внутренним диаметром 10 мм кювета спектрометра из нержавеющей стали и стеклянная колба озонатора заполнялись кислородом (чистота $99,995\%$) до давления $P_0 = 60$ торр при комнатной температуре. Затем колба погружалась в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом, и включался разряд. В результате преобразования кислорода в озон ($3O_2 \rightarrow 2O_3$) общее давление в системе плавно снижалось в течение примерно 20 мин, так как озон при этом замерзал в колбе озонатора. При остаточном давлении 2 торра разряд выключался. После удаления сосуда Дьюара озон, испаряясь, заполнял кювету. Количественную оценку распада озона можно получить исходя из скорости увеличения общего давления. Предполагая, что в результате реакции $2O_3 \rightarrow 3O_2$ увеличение общего давления P на 1 торр соответствует

уменьшению парциального давления озона на 2 торра, парциальное давление может быть получено из P , измеренного в момент записи каждой спектральной точки.

Таким образом, давление озона в кювете можно найти по формуле $P_{O_3} = 2(P_0 - P)$, где P — текущее давление; P_0 — исходное давление кислорода.

Однако в рамках проведенных измерений авторам не удалось добиться достаточной стабильности озона в кювете. Скорость распада озона была оценена как 18 торр/сут. Высокая скорость распада предположительно была вызвана недостаточной чистотой внутренней полости кюветы и взаимодействием озона с серебряным контактом пьезоэлемента. По этой причине количественные оценки интенсивностей спектральных линий в данной статье не приводятся, а коэффициент поглощения далее будет представлен в произвольных единицах. В дальнейшем авторы продолжают доработку экспериментальной установки для измерения спектров озона и увеличения стабильности его парциального давления в кювете в течение регистрации спектров.

Обсуждение результатов

На рис. 1 (цв. вкладка) приведен общий вид зарегистрированного cw-CRDS-спектра поглощения молекулы $^{16}O_3$ в интервале $9350\text{--}10000\text{ см}^{-1}$. Разными цветами обозначены отдельные сессии регистрации. Помимо холодной полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ с центром 9553 см^{-1} , исследуемый интервал содержит горячую полосу $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(010)$ в районе 9381 см^{-1} . В высокочастотной области видно крыло еще одной холодной полосы $^3A_2(010) \leftarrow X^1A_1(000)$, центр которой, согласно [40], равен 10082 см^{-1} . Так как регистрация была выполнена с шагом по волновому числу $\approx 0,0035\text{ см}^{-1}$, то разрешающая способность новых измерений примерно на порядок величины выше, чем у ранее опубликованных Фурье-спектров [38–40]. Это наглядно видно при сравнении со спектрами, представленными на рис. 4 в [38, 42].

Из сравнения с *ab initio* расчетами [44] следует, что интенсивности горячей полосы завышены, в то время как интенсивности холодных имеют правильный порядок величины. Это может быть вызвано тем, что факторы Франка–Кондона были получены в [44] в гармоническом приближении, что является обычной практикой при анализе интенсивностей вибронных переходов в относительных величинах.

Ситуация здесь существенно сложнее, чем для теоретических интенсивностей переходов внутри основного электронного состояния, где был возможным достаточно строгий расчет волновых функций и полноразмерных поверхностных дипольного момента [51] на плотной сетке геометрических конфигураций ядер. Это позволило получить интенсивности *ab initio* с точностью 1% для сильных линий в микроволновых и дальних ИК-спектрах [5], что используется для интеркалибровки интенсивностей

полос в различных спектральных интервалах в последних версиях баз данных S&MPO и HITRAN.

Для улучшения теории полос Вульфа и их интерпретации необходим полный расчет ППЭ для взаимодействующих электронных состояний, работа над которыми ведется в настоящий момент [52].

Особенность спектра полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ заключается в сильном варьировании времен жизни верхних состояний синглет-триплетных переходов. Это видно на рис. 2 и 3, где наблюдаемые серии спектральных узких линий чередуются с преддиссоциационно уширенными линиями. Эффект преддиссоциационного уширения показан на рис. 2 в сравнении с линиями колебательно-вращательных переходов молекулы H_2O . Помимо H_2O , в спектре также были обнаружены линии поглощения других примесей и интерпретированы с помощью базы данных HITRAN2020 [29] как линии CO_2 , HCN и O_2 .

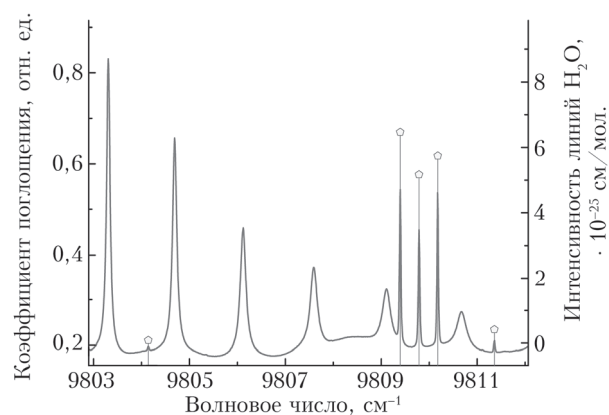


Рис. 2. Влияния эффектов преддиссоциации на ширину спектральных линий молекулы O_3 в серии ровибронных переходов; для сравнения показаны линии молекулы H_2O [29] (точки)

Из сравнения с теоретическим коэффициентом поглощения, рассчитанным на основе списка линий из [44] при фиксированной ширине $0,014\text{ см}^{-1}$ и лоренцевой форме контура, следует, что многие пики образуются в результате слияния контуров нескольких десятков линий. Причем чем выше частота, тем меньше отдельных изолированных линий в спектре можно найти и тем сильнее предсказание не согласуется с экспериментом (рис. 3, б).

Отметим, что современное состояние теории не дает полного понимания механизмов преддиссоциационного уширения спектральных линий или их серий в системе полос Вульфа. В особенности это касается недостаточно исследованной зависимости уширения от квантовых чисел. Согласно существующим гипотезам преддиссоциационное уширение может определяться как туннельными эффектами во взаимодействующих ППЭ электронных состояний [26, 27], так и случайными резонансами с метастабильными уровнями квазиконтинуума основного электронного состояния [53]. Для количественных оценок необходимы новые более продвинутые теоретические исследования.

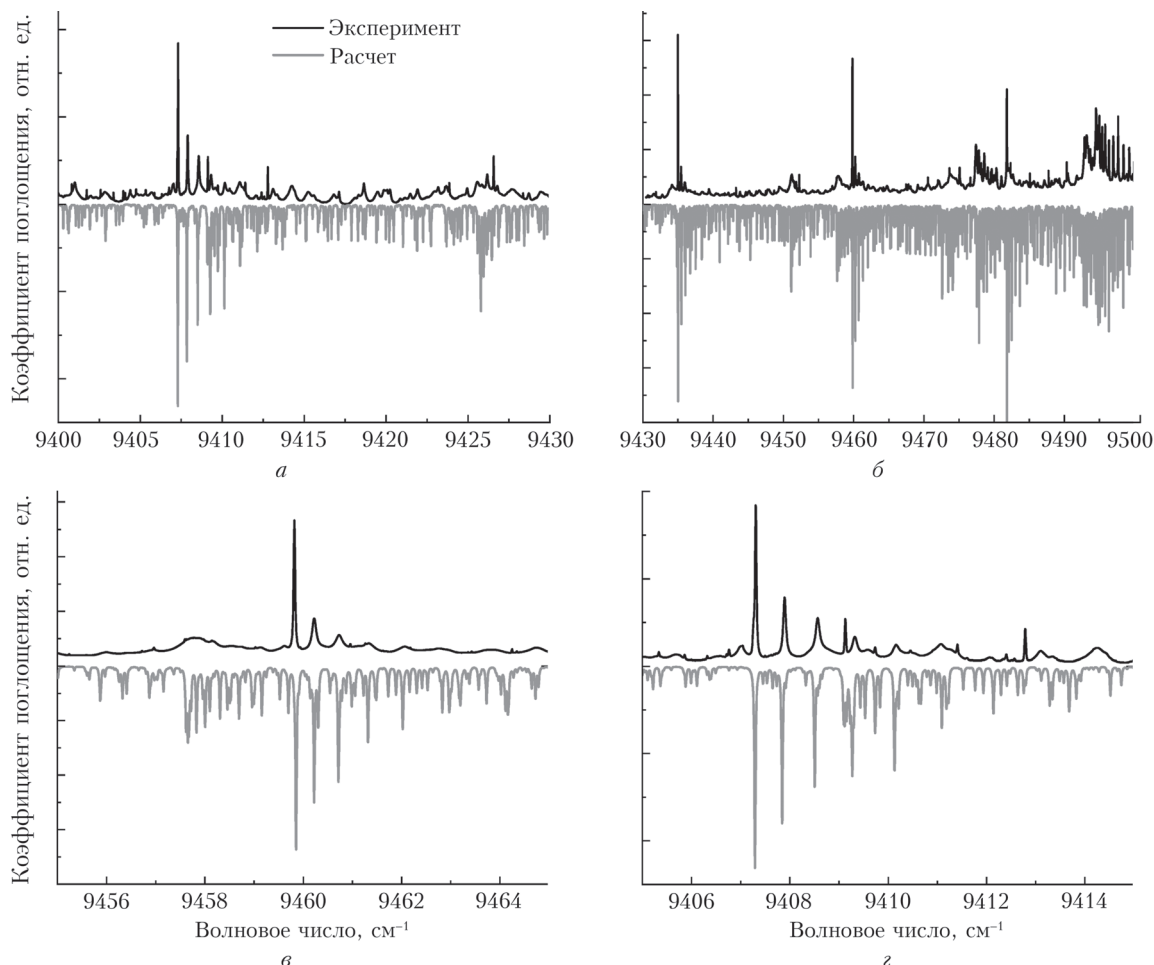


Рис. 3. Коэффициент поглощения молекулы O_3 , полученный в эксперименте (верхняя кривая), в сравнении с теоретическим коэффициентом поглощения полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$ (нижняя кривая), рассчитанным на основе данных из [44]: 9400–9430 cm^{-1} (а), 9430–9500 cm^{-1} (б), 9455–9465 cm^{-1} (в) и 9405–9415 cm^{-1} (г)

Важность продолжения экспериментальных исследований состоит в получении информации о преддиссоциационных уширениях линий или других необычных структур в спектрах, которые могут быть использованы впоследствии для валидации новых теоретических моделей.

Наибольший интерес для последующего анализа интенсивностей и ширины синглет-триплетных линий представляют, в частности, серии переходов на рис. 3, в и г. На рис. 3, в наблюдаемые пики с центрами 9459,8; 9460,2 и 9460,7 cm^{-1} соответствуют переходам $^{QQ}Q_2(8, 8)$, $^{QQ}Q_2(9, 8)$ и $^{QQ}Q_2(10, 8)$ (использовано обозначение $^{AK\Delta N} \Delta J_F(J, K_a'')$). Подобная серия из трех пиков на рис. 3, г с центрами 9407,3; 9407,9 и 9408,5 cm^{-1} соответствует переходам $^{QQ}Q_2(10, 10)$, $^{QQ}Q_2(11, 10)$ и $^{QQ}Q_2(12, 10)$.

В связи с тем что концентрация O_3 не была стабильной в рамках текущих измерений, полный анализ разрешенных в спектре серий переходов будет сделан после модернизации экспериментальной установки. В частности, планируется оценить интегральную интенсивность первой холодной полосы $^3A_2(000) \leftarrow X^1A_1(000)$, что с учетом наблюдаемого на рис. 1 континуального поглощения, пред-

положительно вызванного эффектами преддиссоциации спектральных линий, в том числе горячих полос, не является тривиальной задачей.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-12-00171-П).

Список литературы

1. Barnes P.W., Williamson C.E., Lucas R.M., Robinson S.A., Madronich S., Paul N.D., Bornman J.F., Bais A.F., Sulzberger B., Wilson S.R., Andrady A.L., McKenzie R.L., Neale P.J., Austin A.T., Bernhard G.H., Solomon K.R., Neale R.E., Young P.J., Norval M., Rhodes L.E., Hylander S., Rose K.C., Longstreth J., Aucamp P.J., Ballaré C.L., Cory R.M., Flint S.D., de Gooijl F.R., Häder D.P., Heikkilä A.M., Jansen M.A.K., Pandey K.K., Robson T.M., Sinclair C.A., Wängberg S.E., Worrest R.C., Yazar S., Young A.R., Zepp R.G. Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future // *Fac. Sci. Med. Heal. Part B* 2019. V. 2, N 7. P. 1. DOI: 10.1038/s41893-019-0314-2.
2. Rawlins W.T., Caledonia G.E., Armstrong R.A. Dynamics of vibrationally excited ozone formed by three-body

- recombination. II. Kinetics and mechanism // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 87, N 9. P. 5209. DOI: 10.1063/1.453689.
3. Luther K., Oum K., Troe J. The role of the radical-complex mechanism in the ozone recombination/dissociation reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7, N 14. P. 2764–2770. DOI: 10.1039/B504178C.
 4. Mirahmadi M., Pérez-Ríos J., Egorov O., Tyuterev V., Kokoouline V. Ozone formation in ternary collisions: Theory and experiment reconciled // *Phys. Rev. Lett.* 2022. V. 128, N 10. P. 108501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.128.108501/FIGURES/5/MEDIUM.
 5. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. High resolution infrared spectroscopy in support of ozone atmospheric monitoring and validation of the potential energy function // *Mol. Phys.* 2022. V. 27, N 3. P. 911. DOI: 10.3390/MOLECULES27030911.
 6. Wenz H., Demtröder W., Flaud J.M. Highly Sensitive Absorption Spectroscopy of the Ozone Molecule around 1.5 μm // *J. Mol. Spectrosc.* 2001. V. 209, N 2. P. 267–277. DOI: 10.1006/JMSP.2001.8430.
 7. Romanini D., Kachanov A.A., Sadeghi N., Stoeckel F. CW cavity ring down spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 264. P. 316–322. DOI: 10.1016/S0009-2614(96)01351-6.
 8. Kass S., Campargue A. Cavity ring down spectroscopy with $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137, N 23. P. 234201. DOI: 10.1063/1.4769974.
 9. Long D.A., Fleisher A.J., Wytewicz S., Hodges J.T. Quantum-noise-limited cavity ring-down spectroscopy // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 2014. V. 115, N 2. P. 149–153. DOI: 10.1007/S00340-014-5808-Z/FIGURES/4.
 10. Campargue A., Barbe A., De Backer-Barilly M.R., Tyuterev V.G., Kass 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. V. 10, N 20. P. 2925–2946. DOI: 10.1039/b719773j.
 11. Mondelain D., Campargue A., Kass S., Barbe A., Starikova E., De Backer M.R., Tyuterev V.G. The CW-CRDS spectra of the $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ isotopologues of ozone between 5930 and 6340 cm^{-1} . Part 1: $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 116. P. 49–66. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012.10.023.
 12. Campargue A., Kass S., Mondelain D., Barbe A., Starikova E., De Backer M.R., Tyuterev V.G. Detection and analysis of three highly excited vibrational bands of $^{16}\text{O}_3$ by CW-CRDS near the dissociation threshold // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2015. V. 152. P. 84–93. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.10.019.
 13. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kass S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V. Detection and assignment of ozone bands near 95% of the dissociation threshold: Ultrasensitive experiments for probing potential energy function and vibrational dynamics // *Phys. Rev. A* 2020. V. 102, N 5. P. 052804. DOI: 10.1103/PhysRevA.102.052804.
 14. Vasilchenko S., Barbe A., Starikova E., Kass S., Mondelain D., Campargue A., Tyuterev V. Cavity-ring-down spectroscopy of the heavy ozone isotopologue $^{18}\text{O}_3$: Analysis of a high energy band near 95% of the dissociation threshold // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2022. V. 278. P. 108017. DOI: 10.1016/J.JQSRT.2021.108017.
 15. Ruscic B. Unpublished results obtained from active thermochemical tables (ATcT) based on the Core (Argonne). 2010 Thermochemical Network version 1.110. URL: <https://atct.anl.gov/> (last access: 6.09.2022).
 16. Holka F., Szalay P.G., Müller T., Tyuterev V.G. Toward an improved ground state potential energy surface of ozone // *J. Phys. Chem. A* 2010. V. 114, N 36. P. 9927–9935. DOI: 10.1021/jp104182q.
 17. Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A., Holka F., Szalay P.G. New analytical model for the ozone electronic ground state potential surface and accurate ab initio vibrational predictions at high energy range // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139, N 13. P. 134307. DOI: 10.1063/1.4821638.
 18. Dawes R., Lolur P., Li A., Jiang B., Guo H. Communication: An accurate global potential energy surface for the ground electronic state of ozone // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139, N 20. P. 201103. DOI: 10.1063/1.4837175.
 19. Kokoouline V., Lapierre D., Alijah A., Tyuterev V. Localized and delocalized bound states of the main isotopologue $^{48}\text{O}_3$ and of ^{18}O -enriched $^{50}\text{O}_3$ isotopomers of the ozone molecule near the dissociation threshold // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22, N 28. P. 15885–15899. DOI: 10.1039/D0CP02177F.
 20. Wulf O.R., Deming L.S. The effect of visible solar radiation on the calculated distribution of atmospheric ozone // *Terr. Magn. Atmos. Electr.* 1936. V. 41, N 4. P. 375–378. DOI: 10.1029/TE041I004P00375.
 21. Wulf O.R., Deming L.S. The distribution of atmospheric ozone in equilibrium with solar radiation and the rate of maintenance of the distribution // *Terr. Magn. Atmos. Electr.* 1937. V. 42, N 2. P. 195–202. DOI: 10.1029/TE042I002P00195.
 22. Anderson S.M., Mauersberger K. Ozone absorption spectroscopy in search of low-lying electronic states // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100, N D2. P. 3033. DOI: 10.1029/94JD03003.
 23. Günther J., Anderson S.M., Hilpert G., Mauersberger K. Rotational structure in the absorption spectra of $^{18}\text{O}_3$ and $^{16}\text{O}_3$ near 1 μm : A comparative study of the $^3\text{A}_2$ and 3B_2 states // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108, N 13. P. 5449. DOI: 10.1063/1.475933.
 24. Deppe S.F., Wachsmuth U., Abel B., Bittererová M., Grebenshchikov S.Y., Siebert R., Schinke R. Resonance spectrum and dissociation dynamics of ozone in the 3B_2 electronically excited state: Experiment and theory // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121, N 11. P. 5191. DOI: 10.1063/1.1778381.
 25. Xie D., Guo H., Peterson K.A. Ab initio characterization of low-lying triplet state potential-energy surfaces and vibrational frequencies in the Wulf band of ozone // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115, N 22. P. 10404–10408. DOI: 10.1063/1.1417502.
 26. Grebenshchikov S.Y., Qu Z.W., Zhu H., Schinke R. Spin-orbit mechanism of predissociation in the Wulf band of ozone // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125, N 2. P. 021102. DOI: 10.1063/1.2219444.
 27. Grebenshchikov S.Y., Qu Z.W., Zhu H., Schinke R. New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9, N 17. P. 2044–2064. DOI: 10.1039/b701020f.
 28. Lapierre D., Alijah A., Kochanov R., Kokoouline V., Tyuterev V. Lifetimes and wave functions of ozone metastable vibrational states near the dissociation limit in a full-symmetry approach // *Phys. Rev. A* 2016. V. 94, N 4. P. 042514. DOI: 10.1103/PhysRevA.94.042514.
 29. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J.,

- Flaud J.M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Canu E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.M., Horne- man V.M., Huang X., Karman T., Karns J., Kass S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Y., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Perrin A., Polyansky O.L., Raddaoui E., Raston P.L., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tybías R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vidasin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/J.QSRT.2021.107949.
30. Delahaye T., Armante R., Scott N.A., Jacquinet-Husson N., Chédin A., Crépeau L., Crevoisier C., Douet V., Perrin A., Barbe A., Boudon V., Campargue A., Coudert L.H., Ebert V., Flaud J.M., Gamache R.R., Jacquemart D., Jolly A., Kwabia Tchana F., Kyuberis A., Li G., Lyulin O.M., Manceron L., Mikhailenko S., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A., Perevalov V.I., Richard C., Starikova E., Tashkun S.A., Tyuterev V.G., Vander Auwera J., Vispoel B., Yachmenev A., Yurchenko S. The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. P. 111510. DOI: 10.1016/J.JMS.2021.111510.
31. Barbe A., Mikhailenko S., Starikova E., Tyuterev V. Infrared spectra of $^{16}\text{O}_3$ in the 900–5600 cm^{-1} range revisited: Empirical corrections to the S&MPO and HITRAN2020 line lists // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 276. P. 107936. DOI: 10.1016/J.QSRT.2021.107936.
32. Albert D., Antony B.K.K., Ba Y.A., Babikov Y.L., Bollard P., Boudon V., Delahaye F., Del Zanna G., Dimitrijević M.S., Drouin B.J., Dubernet M.-L.L., Duensing F., Emoto M., Endres C.P.P., Fazliev A.Z., Glorian J.-M.M., Gordon I.E., Gratier P., Hill C., Jevremović D., Joblin C., Kwon D.-H.H., Kochanov R.V., Krishnakumar E., Leto G., Loboda P.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Marinković B.P., Markwick A., Marquart T., Mason N.J., Mendoza C., Millar T.J., Moreau N., Morozov S. V., Möller T., Müller H.S.P.P., Mulas G., Murakami I., Pakhomov Y., Palmeri P., Penguen J., Perevalov V.I., Piskunov N., Postler J., Privezentsev A.I., Quinet P., Ralchenko Y., Rhee Y.-J.J., Richard C., Rixon G., Rothman L.S., Roueff E., Ryabchikova T., Sahal-Bréchet S., Scheier P., Schilke P., Schlemmer S., Smith K.W., Schmitt B., Skobelev I.Y., Srecković V.A., Stempels E., Tashkun S.A., Tennyson J., Tyuterev V.G., Vastel C., Vujčić V., Wakelam V., Walton N.A., Zeppen C., Zwölf C.M. A Decade with VAMDC: Results and Ambitions // *Atoms*. 2020. V. 8, N 4. P. 76.
33. Anderson S.M., Morton J., Mauersberger K. Near-infrared absorption spectra of $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$: Adiabatic energy of the 1A_2 state? // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93, N 6. P. 3826. DOI: 10.1063/1.458767.
34. Anderson S.M., Hupalo P., Mauersberger K. Rotational structure in the near-infrared absorption spectrum of ozone // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99, N 1. P. 737. DOI: 10.1063/1.465747.
35. Banichevich A., Peyerimhoff S.D., Grein F. Potential energy surfaces of ozone in its ground state and in the lowest-lying eight excited states // *Chem. Phys.* 1993. V. 178, N 1–3. P. 155–188. DOI: 10.1016/0301-0104(93)85059-H.
36. Braunstein M., Pack R.T. Simple theory of diffuse structure in continuous ultraviolet spectra of polyatomic molecules. III. Application to the Wulf–Chappuis band system of ozone // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, N 9. P. 6378. DOI: 10.1063/1.462632.
37. Minaev B., Egren H. The interpretation of the Wulf absorption band of ozone // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 217, N 5–6. P. 531–538. DOI: 10.1016/0009-2614(93)E1445-M.
38. Bouvier A.J., Inard D., Veyret V., Busserly B., Bacis R., Churassy S., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Contribution to the analysis of the $3\text{A}_2 \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$ “Wulf” transition of ozone by high-resolution Fourier transform spectrometry // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 190, N 2. P. 189–197. DOI: 10.1006/jmsp.1998.7578.
39. Bouvier A.J., Veyret V., Russier I., Inard D., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Comparative rotational analysis of the 000 bands of the $^3\text{A}_2 \leftarrow \text{X}^1\text{A}_1$ Wulf transition for the isotopomers $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ of ozone by high resolution Fourier transform spectrometry // *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1999. V. 55, N 14. P. 2811–2821. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00096-7.
40. Bouvier A.J., Wannous G., Churassy S., Bacis R., Brion J., Malicet J., Judge R.H. Spectroscopy and predissociation of the $^3\text{A}_2$ electronic state of ozone $^{16}\text{O}_3$ and $^{18}\text{O}_3$ by high resolution Fourier transform spectrometry // *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2001. V. 57, N 3. P. 561–579. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00409-1.
41. Inard D., Bouvie A.J., Baci R., Churass S., Boh F., Brion J., Malice J., Jaco M. Absorption cross-sections and lifetime of the $^3\text{A}_2$ “metastable” state of ozone // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287, N 5–6. P. 515–524. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00200-0.
42. Wachsmut U., Abel B. Linewidths and line intensity measurements in the weak $^3\text{A}_2(000) \leftarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1(000)$ band of ozone by pulsed cavity ringdown spectroscopy // *J. Geophys. Res. D: Atmos.* 2003. V. 108, N 15. P. 4473. DOI: 10.1029/2002jd003126.
43. Vasilchenko S., Mondelain D., Kass S., Campargue A. Predissociation and pressure dependence in the low frequency far wing of the Wulf absorption band of ozone near 1.2 μm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. P. 107678. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107678.
44. Egorov O., Valiev R.R., Kurten T., Tyuterev V. Franck–Condon factors and vibronic patterns of singlet-triplet transitions of $^{16}\text{O}_3$ molecule falling near the dissociation threshold and above // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 273. P. 107834. DOI: 10.1016/J.QSRT.2021.107834.
45. Vasilchenko S., Mikhailenko S.N., Campargue A. Water vapor absorption in the region of the oxygen A-band near 760 nm // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2021. V. 275. P. 107847. DOI: 10.1016/J.QSRT.2021.107847.
46. Konefal M., Kass S., Mondelain D., Campargue A. High sensitivity spectroscopy of the O_2 band at 1.27 μm : (I) Pure O_2 line parameters above 7920 cm^{-1} // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 241. P. 106653. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106653.
47. Campargue A., Mikhailenko S.N., Lohan B.G., Karlovets E.V., Mondelain D., Kass S. The absorption spectrum of water vapor in the 1.25 μm atmospheric window

- (7911–8337 cm^{-1}) // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 157. P. 135–152. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.02.011.
48. *Kassi S., Campargue A., Mondelain D., Tran H.* High pressure cavity ring down spectroscopy: Application to the absorption continuum of CO_2 near 1.7 μm // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. V. 167. P. 97–104. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.08.014.
 49. *Tran D.D., Tran H., Vasilchenko S., Kassi S., Campargue A., Mondelain D.* High sensitivity spectroscopy of the O_2 band at 1.27 μm : (II) air-broadened line profile parameters // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 240. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.106673.
 50. *Griggs M.* Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions // J. Chem. Phys. 1968. V. 49, N 2. P. 857–859. DOI: 10.1063/1.1670152.
 51. *Tyuterev V.G., Kochanov R.V., Tashkun S.A.* Accurate ab initio dipole moment surfaces of ozone: First principle intensity predictions for rotationally resolved spectra in a large range of overtone and combination bands // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. P. 064304-1–27. DOI: 10.1063/1.4973977.
 52. *Егоров О.В.* Диабатические поверхности потенциальной энергии взаимодействующих триплетных состояний $^3\text{A}_2$ и $^3\text{B}_1$ молекулы озона // Оптика атмосф. и океана. 2023 (в печати).
 53. *Mondelain D., Jost R., Kassi S., Judge R.H., Tyuterev V., Campargue A.* Predissociation and spectroscopy of the $3\text{A } 2(000) \leftarrow \text{X } 1\text{A } 1(110)$ hot band near 7900 cm^{-1} // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2012. V. 113. N 11. P. 840–849. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2012. 01.015.

S.S. Vasilchenko, O.V. Egorov, V.G. Tyuterev. **Experiment on recording ozone absorption transitions to $^3\text{A}_2$ triplet electronic state by high-sensitivity cavity ring-down spectroscopy in the range 9350–10000 cm^{-1} .**

The results of high-sensitivity recording of the Wulf group absorption bands of the ozone molecule in the range 9350–10000 cm^{-1} , which corresponds to transitions from the ground to an excited triplet electronic state, are discussed. The spectrum in this range above the main molecular dissociation threshold was recorded for the first time with the use of a cw-CRDS spectrometer with sensitivity of $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ in terms of the absorption coefficient. The measurement technique and the procedure of ozone generation and its concentration monitoring are described. A comparison with the previously calculated theoretical spectra of the $^3\text{A}_2(000) \leftarrow \text{X } ^1\text{A}_1(000)$, $^3\text{A}_2(010) \leftarrow \text{X } ^1\text{A}_1(000)$, and $^3\text{A}_2(010) \leftarrow \text{X } ^1\text{A}_1(010)$ singlet-triplet bands is carried out.

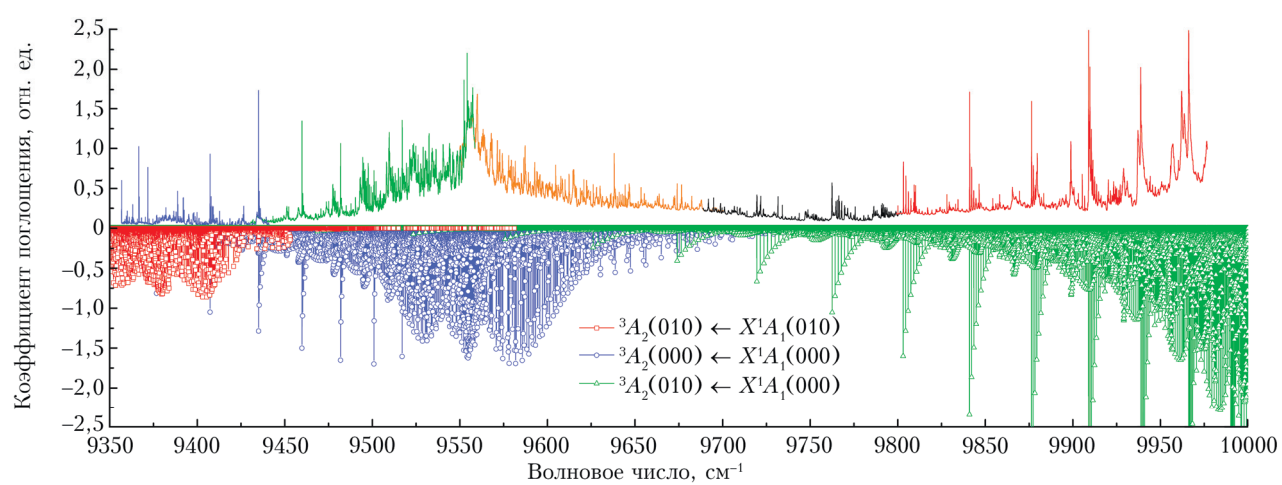


Рис. 1. Общий вид зарегистрированного cw-CRDS-спектра поглощения молекулы O_3 в интервале 9530–10000 см⁻¹ (сплошные линии, верхняя часть графика). Цветом обозначены разные сессии регистрации. Теоретические предсказания для трех синглет-триплетных полос, взятые из [44], приведены в нижней части графика (линии с символами)